ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

70. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SIEBENZIGSTER BAND

Mit 322 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1931

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 20. Juni 1931.

Seite

H. Schüler und J. E. Keyston, Über einen Isotopenverschiebungseffekt der Hyperfeinstrukturterme von Thallium. (Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1931) 1

Arno Brasch und Fritz Lange, Experimentell-technische Vorbereitungen zur Atomzertrümmerung mittels hoher elektrischer Spannungen. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1931) 10

H. Bauer, Betreffs Nachweis der Möglichkeit des Impuls- und Energieaustausches zwischen Lichtquanten. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. April 1931) 38

R. Samuel, Absorptionsspektren komplexer Salze der Metalle Fe, Co, Ni, Pd, Pt. (Beiträge zur Theorie der koordinativen Bindung I.) Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1931) 43

J. Brentano, Über ein Verfahren zur direkten Photometrierung geringer Schwärzungen und dessen Anwendung bei der Auswertung von Röntgenstrahl-*F*-Werten. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1931) . . . 74

G. Placzek, Intensität und Polarisation der Ramanschen Streustrahlung mehratomiger Moleküle. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. März 1931) 84

M. Weingeroff, Über das Reflexionsvermögen von Wasser und Eis im Ultrarot. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1931) 104

Irena Manteuffel, Die Entwicklung des Asterismus in Steinsalzkristallen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1931) 109

K. F. v. Weizsäcker, Ortsbestimmung eines Elektrons durch ein Mikroskop. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. April 1931) 114

A. S. Ganesan und V. N. Thatte, Der Ramaneffekt einiger Aminoverbindungen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. April 1931) 131

Seitarô Suzuki, Verschiedene Statistiken und ihre Formeln. (Eingegangen am 19. März 1931) 140

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 27. Juni 1931.

Seite

J. C. Jacobsen, Über Absorption und Streuung von γ-Strahlen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1931) 145

Ernst Rexer, Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen. I. Makroskopische Diffusionsbefunde. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1931) 159

W. Lochte-Holtgreven und **E. S. van der Vleugel,** Über ein Bandenspektrum des Borhydrides. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1931) 188

Erich Hückel, Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1931) 204

G. Placzek und **W. R. van Wijk,** Über das kontinuierliche Ramanspektrum und sein Verhalten beim kritischen Punkt. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 19. April 1931) 287

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 6. Juli 1931.

J. D. Hanawalt, Der Einfluß der Temperatur auf die K-Absorption des Eisens. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1931) 293

D. Coster und **J. Veldkamp,** Bestimmung des Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen in der Nähe der K-Absorptionskante der Elemente Cu und Zn. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1931) 306

R. de L. Kronig, Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1931) 317

Hans Küstner, Die Erzeugung intensiver monochromatischer Röntgenstrahlen mit Hilfe technischer Röhren ohne Spektralapparat. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1931) 324

Heinrich Homann, Zur Abbildung im Auge. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1931) 348

Hans Ramien, Energieverlust langsamer Elektronen im Wasserstoff. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1931) 353

W. Finkelnburg, Über das Emissionsspektrum von komprimiertem Wasserstoff sowie einige Druckerscheinungen in Metalldampfspektren. (Mitteilung aus dem Physikal.-Chem. Institut der Universität Berlin.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Mai 1931) 375

F. Bloch und **G. Gentile,** Zur Anisotropie der Magnetisierung ferromagnetischer Einkristalle. (Eingegangen am 7. Mai 1931) 395

R. v. Hirsch und **M. Schön,** Die Axialität der Lichtemission von Kanalstrahlen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1931) 409

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 14. Juli 1931.

Seite

K. Bennewitz, Über das Verhalten idealer Gase bei höchsten Temperaturen; ein Beitrag zum Problem: Materie und Strahlung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1931) 429

R. Mannkopff und **Cl. Peters**, Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Mai 1931) 444

L. Rosenfeld, Zur Kritik der Diracschen Strahlungstheorie. (Eingegangen am 18. Mai 1931) 454

J. Fridrichson, Über das Resonanzspektrum des Schwefeldampfes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Mai 1931) 463

Hans Küstner, Einige Anwendungen des Filterdifferenzverfahrens zur Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1931) 468

D. Coster und **H. H. Brons**, Über einige „Schwanzbanden" der negativen Stickstoffgruppe. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Mai 1931) . . 492

S. Frisch, Über das Spektrum des Na II. (Eingegangen am 5. Mai 1931) . . 498

E. F. M. van der Held, Intensität und natürliche Breite von Spektrallinien. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1931) 508

H. Reichardt, Die Absorptionsintensität für die Linie 2537 Å des gelösten Quecksilberdampfes. (Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Mai 1931) 516

A. Wolf, Über die Magnetonenzahlen ferromagnetischer Stoffe. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1931) 519

Herbert Sachse, Zur Frage der Beziehung zwischen Ferromagnetismus und Leitfähigkeit. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1931) 539

Snehamay Datta und **Himansu Sobhan Maitra**, Das Absorptionsspektrum des Rubidiumdampfes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. März 1931) 548

B. C. Mukherji, Schwingungsanalyse der Antimonoxydbanden. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1931) 552

B. Ilin und **J. Simanow**, Zur Frage nach der Natur der spezifischen Eigenschaften molekularer Oberflächenfelder. Die Struktur aktiver Kohlen und die Inversion der Effekte der Adsorptions- und Benetzungswärme. II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. April 1931) 559

U. Ph. Lely, Ein einfacher Versuch zur Demonstration und Untersuchung des Peltiereffektes. (Eingegangen am 9. Mai 1931) 562

L. S. Ornstein und **D. Vermeulen**, Intensitätsmessungen im Kupferbogen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Juni 1931) 564

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 22. Juli 1931.

Seite

W. P. Allis und **P. M. Morse,** Theorie der Streuung langsamer Elektronen an Atomen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1931) . . . 567

G. Herzog, Die Streuung von Röntgenstrahlen an Neon und Argon. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1931) 583

G. Herzog, Die Streuung von Röntgenstrahlen an Helium. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1931) 590

A. Jabłoński und **Peter Pringsheim,** Über die D-Linienemission durch Na-Dampf bei Einstrahlung von gelbem Licht. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1931) 593

J. Böhm, Eine unter Vakuum verschiebbare Antikathode für zerlegbare Röntgenröhren. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1931) 603

A. C. S. van Heel und **G. H. Visser,** Zur optischen Dissoziation des Rubidiumjodids. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1931) 605

Hermann Kessel, Über das Wiedervereinigungsleuchten in der Quecksilberbogenentladung. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1931) 614

B. Hochberg, Zur Frage nach der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke in Steinsalzkristallen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1931) 635

Eberhard Schapitz, Versuche zur Analyse der Einschnürung an Zerreißstäben. (Mitteilung aus dem Festigkeitslaboratorium der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 21. April 1931) . . . 641

Willi M. Cohn, Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. I. Vorbemerkungen. (Eingegangen am 2. Mai 1931) 662

Derselbe, Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. II. Aeonaeffekt. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1931) 667

Derselbe, Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. III. Thorium im Hochvakuum. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1931) 679

H. Hellmann, Nachtrag zu meiner Arbeit „Über die Kristallinterferenzen des Spinelektrons". (Eingegangen am 22. Juni 1931) 695

Sterling B. Hendricks, Die Kristallstruktur von N_2O_4. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Mai 1931) 699

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 29. Juli 1931.

E. Engelhard und **B. Gudden,** Zur Frage der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes bei Cu_2O. Bemerkung zur Arbeit „Variable Widerstände und ihre hydrodynamische Analogie" von R. Auerbach. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1931) 701

Seite

R. Weber, Die Frequenzabhängigkeit der Dielelektrizitätskonstante und der Dämpfung von festen Isolatoren. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1931) 706

R. Weber, Dielelektrizitätskonstanten wäßriger Lösungen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1931) 711

A. Jabłoński, Über die Stoßverbreiterung der Spektrallinien und den Energieaustausch bei Zusammenstößen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1931) 723

L. Farkas, Über das Absorptionsspektrum des Aluminiumhydrids. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1931) 733

G. Szivessi und **Cl. Münster,** Über eine Methode zur Messung schwach elliptisch polarisierten Lichtes im Ultravioletten. (Eingegangen am 20. Mai 1931) 750

K. Herrmann und **A. H. Krummacher,** Röntgenuntersuchungen an kristallinflüssigen Substanzen. III. Anisal-1, 5-Diaminonaphtalin. Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 1. Mai 1931) 758

J. N. Hummel, Eine neue Methode der selbsttätigen Koinzidenzzählung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1931) 765

F. M. Penning, Über den Einfluß des Entgasungszustandes der Anode bei der anomalen Glimmentladung. (Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven/Holland). Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1931) 782

Christian Møller, Über den Stoß zweier Teilchen unter Berücksichtigung der Retardation der Kräfte. (Eingegangen am 21. Mai 1931) 786

J. Dorfman, R. Jaanus, K. Grigorow und **M. Czernichowski,** Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus. III. Teil. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1931) 796

E. Schrödinger, Bemerkung zu der Arbeit des Herrn V. Fock: „Die inneren Freiheitsgrade des Elektrons". (Eingegangen am 15. Mai 1931) . . . 808

V. Fock, Zur vorstehenden Bemerkung des Herrn E. Schrödinger. (Eingegangen am 1. Juni 1931) 811

P. Starodubrowski, Zur Frage nach der Austauschenergie. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Mai 1931) 812

Autorenregister 817

Register zu Band 66 bis 70 820

(Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Über einen Isotopenverschiebungseffekt der Hyperfeinstrukturterme von Thallium.

Von **H. Schüler** in Potsdam und **J. E. Keyston**, Nottingham, England [1]), zurzeit in Potsdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1931.)

Die Hyperfeinstrukturen einiger Tl I- und Tl II-Linien zeigen mehr Komponenten als die Strukturbilder für das bei Tl festgestellte Kernmoment $i = {}^1/_2$ erlangen. Der Versuch, diese Erscheinung zu erklären, führt zu folgenden Feststellungen:

1. **Tl besitzt zwei Isotopen 205 und 203 mit dem Mengenverhältnis 2,3 : 1, beide mit dem Kernmoment $i = +{}^1/_2$.**
2. **Diese zwei Isotopen mit dem gleichen Kernmoment lassen sich, was bis jetzt bei keinem Element beobachtet worden ist, getrennt nachweisen, und zwar wegen folgender Differenzierungen:**
   a) **Bei einigen Termen sind die Hyperfeinstrukturniveaus der Isotopen 203 gegen diejenigen der Isotope 205 verschoben.**
   b) **In einigen Fällen sind die Hyperfeinstrukturaufspaltungen der Isotopen 205 etwa 1 bis 2% größer als diejenigen von 203.**

Während die bisher bekannten spektroskopischen Erscheinungen stets durch die Annahme eines von einer punktförmigen Ladung herrührenden elektrischen Kernfeldes gedeutet werden konnten, lassen sich die hier beschriebenen Beobachtungen nur durch die Annahme gewisser Unterschiede der elektrischen Kernfelder bei Isotopen erklären.

Obwohl die experimentellen Beobachtungen an Tl I- und Tl II-Hyperfeinstrukturen zeigen, daß Tl ein Kernmoment $i = {}^1/_2$ besitzen muß, so weisen doch einzelne Tl I- und Tl II-Linien mehr Komponenten auf als das Hyperfeinstrukturschema für $i = {}^1/_2$ erwarten läßt. Die Verfasser haben in einer vorläufigen Mitteilung in den Naturwissenschaften [2]) diese Erscheinung als einen neuen Isotopenverschiebungseffekt gedeutet. Es soll nun im folgenden an der Hand des Beobachtungsmaterials gezeigt werden, daß sich die zum Teil komplizierten Hyperfeinstrukturbilder nicht blos qualitativ, sondern auch quantitativ mit Hilfe dieser Deutung darstellen lassen. Da nun aus Intensitätsmessungen der Hyperfeinstrukturlinien von Cd [3]) hervorgeht, daß unter Anwendung geeigneter Lichtquellen

[1]) London University Travelling Student.
[2]) H. Schüler und J. E. Keyston, Die Naturwissensch. **19**, 320, 1931.
[3]) Dieselben, ZS. f. Phys. **67**, 433, 1931.

die experimentell beobachteten Linienintensitäten mit den theoretisch berechneten übereinstimmen, so wurden hier bei Tl zur Erklärung der Strukturbilder nicht nur die Zahl der Komponenten, sondern als wesentliches Kriterium auch die Intensitäten der Komponenten mit herangezogen. Genaue Intensitätsmessungen an Hyperfeinstrukturen sind nun aber mit großen Schwierigkeiten verbunden, daher haben wir solche genauen Messungen nur an der Tl I-Linie 5351 durchgeführt und uns im übrigen darauf beschränkt, die theoretisch berechneten Intensitäten mit den Linienintensitäten auf den Aufnahmen zu vergleichen. Jede Linie ist mit fünf verschiedenen Abständen des Perot-Fabry Etalons aufgenommen ($d = 10$, 8,5, 5, 3,5, 2,5 mm); infolge des Zusammenfallens der Komponenten in den verschiedenen Ordnungen ergeben die fünf Abstände die verschiedensten Intensitäten, wobei es oft vorkommt, daß Linien als Summe mehrerer Komponenten nahezu gleiche Intensitäten haben, so daß ein Vergleich besonders leicht möglich ist. Auf diese Weise läßt sich auch ohne Intensitätsmessungen mit ziemlicher Sicherheit die quantitative Übereinstimmung von Theorie und Experiment nachweisen.

Zur Erzeugung der Tl-Spektren wurden Glimmentladungen benutzt und zwar für Tl I mit gekühlter[1]) und für Tl II mit geheizter[2]) Kathode.

Für die Deutung der Thallium-Hyperfeinstrukturen ist das Strukturbild der 5351 ($^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2}$) [s. Fig. 1 A][3]) von besonderer Bedeutung. Es sind vier Komponenten a, b, c, d beobachtet worden, die die Intensitätsverhältnisse 3 : 1 und 2,3 : 1 je zweimal aufweisen, nämlich $a/c = b/d = 3/1$ und $a/b = c/d = 2{,}3/1$. Für das Kernmoment $i = {}^1/_2$ verlangt das Termschema drei Komponenten mit den Intensitäten 5, 2 und 1 und zwar soll die Aufspaltung des $^2P_{3/2}$-Terms gleich dem Abstand der Komponenten 5 und 1 sein. Das Intensitätsverhältnis 3 : 1 kann nur zustande kommen, wenn die Komponenten 5 und 1 zusammenfallen [(5 + 1) : 2], daher folgt daraus, daß 6 $^2P_{3/2}$ keine merkbare Aufspaltung besitzt. Wenn dies der Fall ist, dann muß der Abstand zwischen den Komponenten 2 und 6 (5 + 1) gleich der Aufspaltung des 7 $^2S_{1/2}$-Terms sein.

Tabelle 1 zeigt, daß diese Folgerung zutrifft, denn wie auch aus Fig. 1 D ersichtlich, bestehen 6550, 5528 und 5510 aus je zwei Komponenten mit den

---

[1]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **59**, 149, 1930.

[2]) Ebenda **35**, 323, 1926.

[3]) In den abgebildeten Figuren sind von jeder Linie Termschema und Strukturbild wiedergegeben. Die Zahlen zwischen den Termniveaus bedeuten $\Delta\nu$ in 10^{-3} cm^{-1}, während die Zahlen an den Komponenten die theoretischen Intensitäten sind.

Intensitäten 3 und 1 und der Aufspaltung $\Delta\nu = 0{,}403\ \mathrm{cm}^{-1}$. Da diese Linien den $7\,^2S_{1/2}$-Term gemeinsam haben, so ist auch dieser Wert in Fig. 1 A der $7\,^2S_{1/2}$-Aufspaltung zugrunde gelegt. Durch diesen Schluß lassen sich

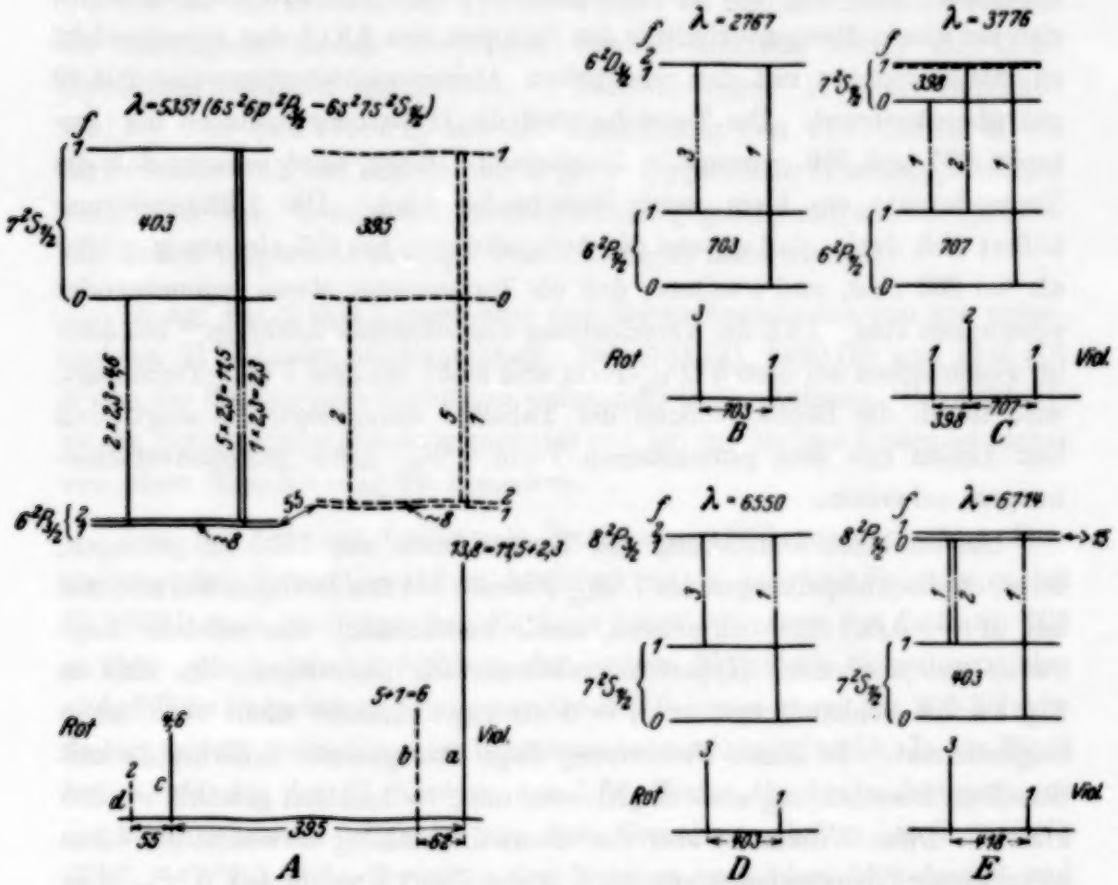


Fig. 1.

also bei 5351 nur zwei Komponenten mit dem Intensitätsverhältnis 3 : 1 erklären. Der experimentelle Befund zeigt aber, daß noch ein zweites Komponentenpaar mit dem gleichen Intensitätsverhältnis 3 : 1 vorhanden ist, das aber im Verhältnis 2,3 : 1 schwächer ist. Es liegt nun die Vermutung

Tabelle 1.

λ	Übergang	$\Delta\nu\ 10^{-3}\ \mathrm{cm}^{-1}$
6550	$7\,^2S_{1/2} - 8\,^2P_{3/2}$	403
5528	$7\,^2S_{1/2} - 9\,^2P_{3/2}$	403
5110	$7\,^2S_{1/2} - 10\,^2P_{3/2}$	404
6714	$7\,^2S_{1/2} - 8\,^2P_{1/2}$	418
5584	$7\,^2S_{1/2} - 9\,^2P_{1/2}$	414

nahe, für die Wiederholung der Intensitätsverhältnisse 3 : 1 die Existenz zweier Isotopen mit den Kernmomenten $i = +1/2$ und einem Mengenverhältnis 2,3 : 1 verantwortlich zu machen. Wenn wir die sehr plausible Annahme[1]) machen, daß die Isotopen des Tl 205 und 203 sind, so ergibt sich bei einem Mengenverhältnis der Isotopen von 2,3 : 1 das Atomgewicht zu 204,4, welches mit der chemischen Atomgewichtsbestimmung 204,39 gut übereinstimmt. Die Tatsache, daß die Hyperfeinstrukturen der Isotopen 205 und 203 getrennt in Erscheinung treten, setzt voraus, daß die Termschemata ein klein wenig verschieden sind. Die Differenzierung äußert sich darin, daß erstens die Aufspaltungen bei 205 ein wenig größer als bei 203 sind, und zweitens, daß die Termniveaus etwas gegeneinander verschoben sind. Daß die Verschiebung von ungefähr 0,060 cm^{-1} bei 5351 im wesentlichen bei dem $6\,^2P_{3/2}$-Term und nicht bei dem $7\,^2S_{1/2}$-Term liegt, wird durch die Beobachtungen der Tabelle 1 nahegelegt, die zeigt, daß fünf Linien mit dem gemeinsamen Term $7\,^2S_{1/2}$ keine Isotopenverschiebungen aufweisen.

Um zu einer Darstellung des Termschemas von 5351 zu gelangen, ist es, da die Aufspaltungen des $7\,^2S_{1/2}$-Niveaus bei den Isotopen 205 und 203 um $\Delta\nu = 0{,}008\ cm^{-1}$ differieren, noch zweckmäßig, die relative Lage zweier entsprechender Hyperfeinstrukturniveaus festzulegen. Es sind in Fig. 1 A die beiden Terme mit $f = 0$ als gegeneinander nicht verschoben eingezeichnet. In dieser Festsetzung liegt eine gewisse Willkür, da mit derselben Berechtigung auch die Niveaus mit $f = 1$ hätten gewählt werden können. Diese Willkür ist aber für unsere Darstellung unwesentlich. Das so erhaltene Niveauschema von 5351 in der Fig. 1 A zeigt, daß $6\,^2P_{3/2}$ eine sehr kleine Aufspaltung besitzt, der angegebene Wert $\Delta\nu = 0{,}008\ cm^{-1}$ ist jedoch nur qualitativ zu bewerten. Hinsichtlich der Meßgenauigkeit sei betont, daß der Unterschied der $7\,^2S_{1/2}$-Aufspaltungen für die Isotopen 205 und 203 sicher feststellbar ist.

Die Beobachtungen an der Resonanzlinie 3776 (s. Fig. 1 C) ergeben für die $6\,^2P_{1/2}$-Aufspaltung den Wert $\Delta\nu = 0{,}707\ cm^{-1}$. Die Frage, ob bei dieser Linie Isotopenverschiebungen vorhanden sind, konnten wir wegen des stark verminderten Auflösungsvermögens des Fabry-Perot Etalons in dieser Gegend nicht entscheiden, doch scheinen nach einer mündlichen Mitteilung von D. A. Jackson, der diese Linie mit einem Quarz-Reflexions-Stufengitter untersucht hat, Anzeichen des Verschiebungseffektes vorhanden zu sein.

---

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, Die Naturwissensch. l. c.

$\lambda = 2767$ besteht aus zwei Komponenten mit einer Aufspaltung $\Delta\nu = 0{,}703\ \mathrm{cm}^{-1}$ (s. Fig. 1 B). Die von Back[1]) beobachteten vier Komponenten lassen sich zwanglos als Selbstumkehr deuten.

Da wir die Befunde am Tl I noch nicht als hinreichenden Beweis für die Richtigkeit unserer Deutungen ansehen konnten, haben wir Tl II-Hyperfeinstrukturen untersucht. Beobachtungen von Mc Lennan, McLay und Crawford[2]) bei der Einordnung von Tl II-Linien in ein Serienschema zeigten, daß besonders große Hyperfeinstrukturaufspaltungen vorhanden sind. Damit war die Möglichkeit gegeben, mit unserer spektroskopischen Apparatur etwaige Verschiebungen nachzuweisen.

In der Fig. 2 sind Linienbilder und Termschemata der von uns untersuchten Tl II-Linien wiedergegeben. Bei 4765 (A), 5490 (B) und 4946 (D) treten die Isotopenverschiebungen vollständig in Erscheinung. Bei 4737 (H) ist die Verschiebung gerade angedeutet und bei den übrigen Linien ist nichts von einer Verschiebung zu bemerken.

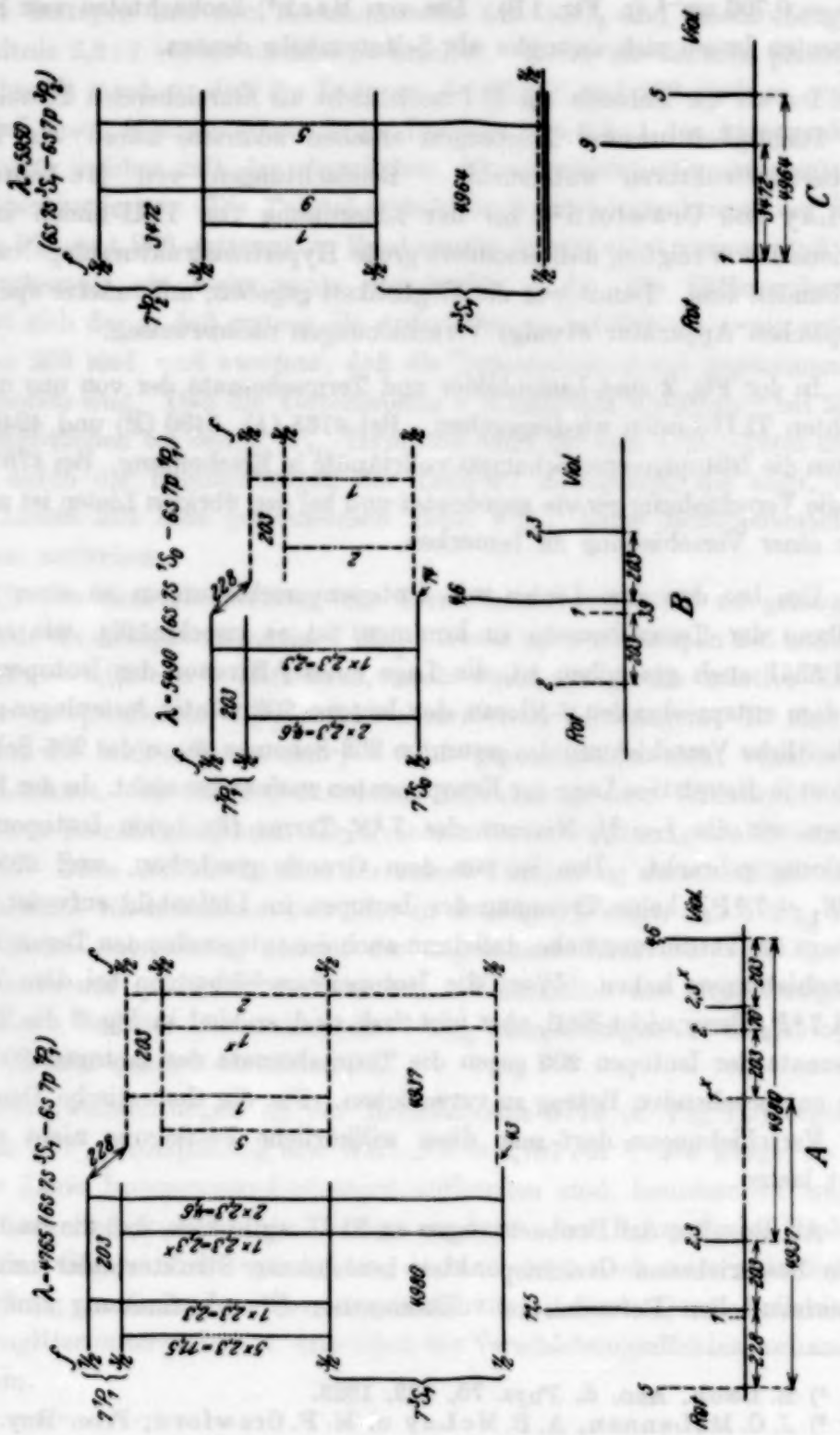
Um bei den drei Linien mit Isotopenverschiebungen zu einer Darstellung der Termschemata zu kommen, ist es zweckmäßig, wie es bei Tl I 5351 auch geschehen ist, die Lage eines f-Niveaus der Isotopen 205 zu dem entsprechenden f-Niveau der Isotope 203 relativ festzulegen; eine einheitliche Verschiebung des gesamten 203-Schemas gegen das 205-Schema ändert ja die relative Lage der Komponenten zueinander nicht. In der Fig. 2 haben wir die $f = {}^3/_2$-Niveaus des $7\,{}^3S_1$-Terms für beide Isotopen zur Deckung gebracht. Das ist aus dem Grunde geschehen, weil 5950 (C) ($7\,{}^3S_1 - 7\,{}^3P_2$) keine Trennung der Isotopen im Linienbild aufweist, und es liegt die Vermutung nahe, daß dann auch die entsprechenden Terme keine Verschiebungen haben. Wenn die Isotopenverschiebungen bei dem $7\,{}^3S_1$- und $7\,{}^3P_2$-Term nicht Null, aber identisch sind, so sind in Fig. 2 die Termschemata der Isotopen 203 gegen die Termschemata der Isotopen 205 um den entsprechenden Betrag zu verschieben. Für die theoretische Deutung der Verschiebungen darf man diese willkürliche Festlegung nicht außer acht lassen.

Als Resultat der Beobachtungen an Tl II ergibt sich, daß die nach den oben beschriebenen Gesichtspunkten berechneten Strukturbilder mit den experimentellen Befunden in vollkommener Übereinstimmung sind.

---

[1]) E. Back, Ann. d. Phys. **70**, 333, 1923.

[2]) J. C. McLennan, A. B. McLay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 570, 1929.


λ-5890 (6s 7s ³S₁ – 6s 7p ³P₁)
λ-5460 (6s 7s ³S₀ – 6s 7p ³P₁)
λ-4785 (6s 7s ³S₁ – 6s 7p ³P₁)
A
B
C

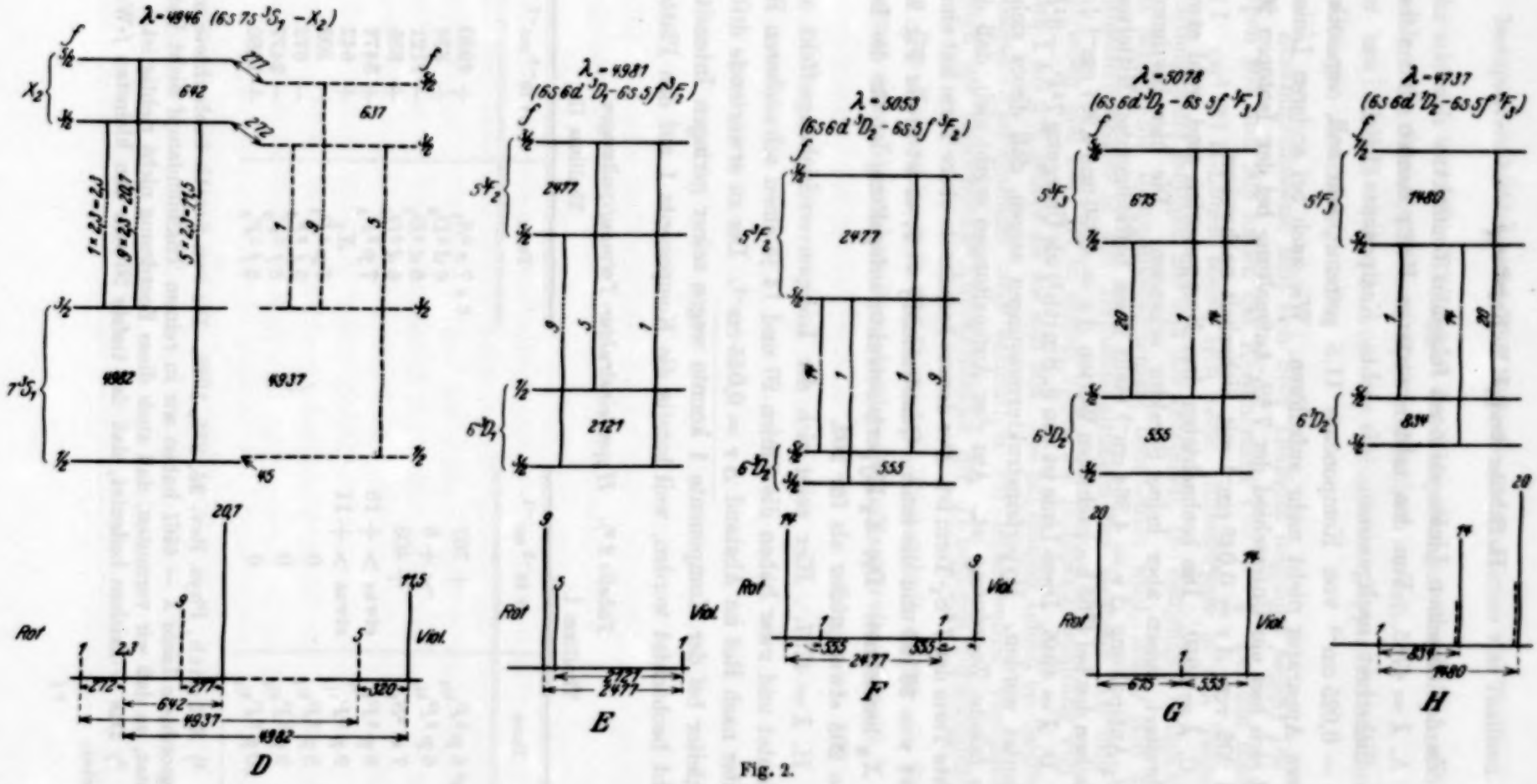

λ = 4846 (6s 7s ³S₁ − X₂)
λ = 4981 (6s 6d ³D₁ − 6s 5f ³F₂)
λ = 5053 (6s 6d ³D₂ − 6s 5f ³F₂)
λ = 5078 (6s 6d ³D₂ − 6s 5f ³F₃)
λ = 4737 (6s 6d ³D₂ − 6s 5f ³F₃)
Rot
Viol.
D
E
F
G
H

Fig. 2.

Zu den einzelnen Linien sei noch folgendes bemerkt:

A. $\lambda = 4765$. Von den acht erwarteten Komponenten sind sieben mit Sicherheit nachgewiesen, die achte Komponente 1, die nur um $\Delta\nu = 0{,}025\ \mathrm{cm^{-1}}$ von Komponente 11,5 getrennt sein soll, vermochte unsere Apparatur nicht mehr aufzulösen. Wie auch bei anderen Linien, läßt sich hier ein Unterschied der $7\,^3S_1$-Aufspaltung bei den Isotopen 205 und 203 von $\Delta\nu = 0{,}043\ \mathrm{cm^{-1}}$ mit Sicherheit nachweisen.

C. $\lambda = 5950$. Die beobachteten drei Komponenten sind wohl etwas verbreitert, lassen aber keine Struktur erkennen. Die hier bestimmte $7\,^3S_1$-Aufspaltung $\Delta\nu = 4{,}964\ \mathrm{cm^{-1}}$ stellt einen befriedigenden Mittelwert zwischen den bei 4765 beobachteten Werten $\Delta\nu = 4{,}980$ und $4{,}987\ \mathrm{cm^{-1}}$ dar.

D. $\lambda = 4946$. Diese Linie ist von S. Smith[1]) als Übergang $7\,^1P_1 - 8\,^1D_2$ gedeutet worden. Hyperfeinstrukturmessungen zeigen, daß dieses sicher eine falsche Zuordnung ist. Aus den Aufspaltungen ergibt sich, daß der tiefste Term der $7\,^3S_1$-Term ist. Der daraus berechnete obere Term hat einen Wert $\nu = 39162$ und die innere Quantenzahl $j = 2$; er ist in der Fig. 2D als X_2 bezeichnet. Die X_2-Hyperfeinstrukturaufspaltung ist für die Isotope 205 etwas größer als für 203.

H. $\lambda = 4787$. Hier zeigt sich der Isotopenverschiebungseffekt angedeutet und zwar haben die Linien 20 und 14 je einen schwächeren Begleiter nach Rot im Abstand $\Delta\nu = 0{,}045\ \mathrm{cm^{-1}}$. Der zu erwartende dritte Begleiter bei der Komponente 1 konnte wegen seiner geringen Intensität nicht beobachtet werden, weil bereits die Komponente 1 auf den Platten

Tabelle 2[2]). *Hyperfeinstruktur-Termaufspaltungen.*

Thallium I.

Term	$\Delta\nu\ 10^{-3}\ \mathrm{cm^{-1}}$
$6s^2\,6p\,^2P_{1/2}$	$+707$
$6p\,^2P_{3/2}$	$\sim +8$
$7s\,^2S_{1/2}$	$+403$
$8p\,^2P_{1/2}$	etwas $> +15$
$9p\,^2P_{1/2}$	etwas $> +11$
$8p\,^2P_{3/2}$	0
$9p\,^2P_{3/2}$	0
$10p\,^2P_{3/2}$	0

Thallium II.

Term	$\Delta\nu\ 10^{-3}\ \mathrm{cm^{-1}}$
$6s\,7s\,^3S_1$	$+4980$
$6d\,^1D_2$	$+834$
$6d\,^3D_1$	-2121
$6d\,^3D_2$	$+555$
$7p\,^3P_2$	$+3472$
X_2	$+642$
$7p\,^1P_1$	-203
$5f\,^3F_3$	-675
$5f\,^3F_2$	-2477
$5f\,^1F_3$	$+1480$

[1]) S. Smith, Phys. Rev. **35**, 235, 1930. Die von Smith beobachtete und eingeordnete Linie $\lambda = 4661$ haben wir in reinem Thalliumdampf nicht beobachtet, so daß wir vermuten, daß auch diese Zuordnung nicht richtig ist.

[2]) Das $+$-Zeichen bedeutet, daß das tiefste Niveau den kleinsten f-Wert besitzt.

sehr schwach war. Die Richtigkeit der Aufspaltungen von $6\,^1D_2$ und $5\,^1F_3$ sind an den Linien 4770 und 5040 kontrolliert worden.

In Tabelle 2 sind alle von uns gefundenen Hyperfeinstrukturaufspaltungen zusammengestellt.

Zusammenfassend läßt sich über Thallium folgendes sagen: Die Isotopen 205 und 203 haben das Kernmoment $i = +\,^1/_2$. Bei den meisten Tl I- und Tl II-Linien lassen sich keine Unterschiede in den Termaufspaltungen der Isotopen 203 und 205 feststellen. Bei denjenigen Linien aber, bei denen eine Isotopenverschiebung beobachtet wird, lassen sich auch Differenzierungen in den Termaufspaltungen der Isotopen 205 und 203 feststellen und zwar ist in diesen Fällen die Isotopenaufspaltung von 205 etwa 1 bis 2% größer als die von 203. Die bei einigen Linien beobachteten Isotopenverschiebungen sind vermutlich auf irgendwelche Verschiedenheiten der elektrischen Atomkernfelder der Tl-Isotopen zurückzuführen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Überlassung eines Zeissschen Vorzerlegungs-Prismenapparates gedankt.

Experimentell-technische Vorbereitungen zur Atomzertrümmerung mittels hoher elektrischer Spannungen.

Von **Arno Brasch** und **Fritz Lange** in Berlin[1]).

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1931.)

Es werden Versuche unternommen, die atmosphärische Gewitterelektrizität als Quelle für extreme Hochspannung zu verwenden. Hierbei konnten Spannungen mit einem Mindestwert von 8500 kV und einem wahrscheinlichen Wert von 15000 kV erreicht werden. Ein Vakuumentladungsrohr wird beschrieben, das den Betrieb mit einigen tausend Kilovolt bei recht beträchtlichen Emissionsstromstärken erlaubt, dessen Wandung durchschlagsicher ist und das keine Spannungsbegrenzung aufweisen dürfte. — Unter Benutzung eines Stoßgenerators als Spannungserzeuger werden intensive Kathoden- und Röntgenstrahlen von mehr als 2000 kV hergestellt, die somit als künstliche β- und γ-Strahlen anzusprechen sind. — Emissionseinrichtungen für Kathoden- und Kanalstrahlen werden angegeben und die Möglichkeiten einer weiteren Spannungssteigerung diskutiert.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Voraussetzungen bzw. Einrichtungen zu schaffen, um die von Rutherford mit den α-Strahlen des Radiums ausgeführten Atomzertrümmerungsversuche in größerem Maßstabe mit schnellen Korpuskularstrahlen zu unternehmen, die in Vakuumentladungsröhren mit hohen Spannungen beschleunigt werden.

Diese Versuche wären deshalb von besonderem physikalischen Interesse, weil Kanalstrahlen von etwa 1 Milliamp. Stromstärke und entsprechender Spannung der α-Strahlung von einigen hundert Kilogramm Radium äquivalent sind. Weiterhin wird es wichtig sein, solche Versuche nicht nur, wie bisher, unter Verwendung des Radiums mit Heliumkernen, sondern auch mit anderen, beispielsweise Wasserstoffkernen auszuführen. Es wird auch wesentlich sein, den Einfluß von schnellen Kathodenstrahlen und sehr durchdringenden Röntgenstrahlen auf den Atomkern zu untersuchen. Auch ist daran zu denken, späterhin bedeutend höhere Spannungen zu benutzen, als sie den α-Strahlen des Radiums entsprechen.

Solche Versuche setzen die Lösung zweier Probleme voraus: einmal die Erzeugung der nötigen Hochspannung in Höhe von mehreren Millionen Volt und zweitens die Beherrschung derartiger Potentiale in Entladungsröhren.

Als die Versuche im Jahre 1927 begannen, machte die reine Spannungsfrage überaus große Schwierigkeiten. Technische Anlagen der verlangten

[1]) Die Versuche auf dem Monte Genevoso wurden zusammen mit Curt Urban † ausgeführt.

Spannung bestanden nicht, und es wäre zu kostspielig gewesen, lediglich für wissenschaftliche Zwecke so große Anlagen zu errichten. Stoßanlagen nach dem Marxschen System waren damals für so hohe Spannungen noch nicht gebaut, und auch die Erzeugung so extremer Hochspannung mit Hilfe von Tesla-Transformatoren war nicht durchgearbeitet und erschien nicht sehr aussichtsreich.

Um daher auf jeden Fall sofort mit Versuchen beginnen zu können, wurde das atmosphärische Gewitterfeld, auf die Versuche von Franklin zurückgreifend, zur Erzeugung der erforderlichen Potentiale benutzt.

Es sei hier erwähnt, daß für diese Arbeiten die Hochspannung ja nicht dauernd zur Verfügung zu stehen brauchte, sondern lediglich für einmalige Experimente verwendet werden sollte.

Bekanntlich beträgt das atmosphärische Potentialgefälle je nach Jahreszeit 200 bis 400 Volt pro Meter, während bei Gewitter dieser Wert bis auf mehr als das Tausendfache ansteigt. In einer freien Höhe von 100 m ist also eine Spannung von etwa 10 Millionen Volt mit einiger Sicherheit zu erwarten. Naturgemäß wird man für solche Versuche eine Gegend großer Gewitterhäufigkeit und isolierter Höhenlage wählen, weil auf Berggipfeln eine Zusammendrängung der Potentiallinien eintritt. Für den geschilderten Zweck mußte eine bergige Gegend schon deshalb gewählt werden, um die Auffangvorrichtung, die ja, um höhere Spannung zu erzielen, möglichst hoch über dem Erdboden angebracht sein mußte, zu verspannen. Man hätte daran denken können, Drachen oder Ballons hierfür heranzuziehen, doch sind derartige Einrichtungen sehr instabil und besonders bei den starken Gewitterwinden wohl kaum zu benutzen.

Es wurde daher eine feste Verspannung zwischen zwei freistehenden Berggipfeln gewählt. Die Wahl eines geeigneten Ortes machte bedeutende Schwierigkeiten, da neben der schon erwähnten isolierten steilen Lage und großen Gewitterhäufigkeit auch eine gute Transportmöglichkeit für die verschiedenen Hilfsmittel gegeben sein mußte. Schließlich kam allgemein nach Meinung der Meteorologen von europäischen Gegenden hauptsächlich der Tessin in Frage. Orte in Südafrika oder in den Anden wären zwar weitaus günstiger gewesen, schieden aber wegen der sehr beträchtlichen Transportkosten aus.

Im Tessin standen im Vordergrund die Umgegend von Locarno, wie das Maggia- und Versaska-Tal, und sodann Lugano mit dem Monte Generoso. Bellinzona und Locarno, also das Gebiet um den Lago Maggiore, haben zwar die größere Gewitterhäufigkeit — 40 bis 50 Gewitter im Jahr — gegen etwa 30 bis 38 Gewitter auf dem Monte Generoso. Doch wurde trotz viel-

facher Bemühungen am Lago Maggiore kein Berg gefunden, der einigermaßen bequem zu erreichen gewesen wäre.

Es wurde somit der 1705 m hohe Monte Generoso als Arbeitsplatz bestimmt, der durch eine Bergbahn bequem zu erreichen ist. Es wurde zuerst in Aussicht genommen, nach dem 1100 m hohen und etwa 1500 m in der Luftlinie entfernten Gipfel St. Agatha eine Verspannung anzulegen, deren freie mittlere Höhe etwa 700 m betragen hätte. Anfangs sollte mit reinen statischen Feldaufladungen gearbeitet werden. Um erhebliche Intensitäten zu erreichen, mußte die Auffangfläche möglichst groß gehalten werden, da die aufgenommene Energie mit erweiterter Auffangfläche wächst. Es wurde hierfür ein weitmaschiges Drahtnetz verwendet, welches mit vielen isolierten Spitzen versehen war, um durch Sprühung größere Luftschichten zu ionisieren.

Da für den Bau solcher Anlagen bisher keine Erfahrungen vorlagen und es nicht ratsam erschien, ohne weiteres sofort mit dem Bau der geplanten großen Anlage zu beginnen, wurde zwischen zwei überhöhten Stellen des bogenförmigen Generosokammes eine Verspannung errichtet. Es kann hier schon erwähnt werden, daß diese Verspannung bereits die gewünschten Potentiale lieferte, so daß von dem Bau einer vergrößerten Anlage abgesehen werden konnte. Die Entfernung zwischen den beiden Gipfeln betrug 660 m, die freie mittlere Höhe des Sammlernetzes über dem Erdboden etwa 80 m. Das Sammelnetz besaß eine Fläche von 400 qm und war dachförmig angeordnet. Zur Erleichterung der Einsprühung waren daran viele tausend Spitzen befestigt. Das Netz hing an einem 20 mm starken Stahldrahtseil und war an den beiden Endpunkten durch Isolatorenketten von je 25 Gliedern gegen Erde isoliert. Außerdem wurde, um von der einen Seite her das Erdpotential vollkommen vom Netz fernzuhalten, und um hier die Isolation möglichst zu vergrößern, damit Überschläge nur auf der Beobachtungsseite erfolgen konnten, noch eine weitere Isolatorenkette von zehn Gliedern eingebaut. Die Isolation dieser ersten Anlage war für etwa 3 Millionen Volt Gleichstrom gedacht. Für die Wahl der Isolatoren waren verschiedene Gesichtspunkte maßgebend. Es mußte eine Type gewählt werden, die neben hoher Durchschlagsfestigkeit große mechanische Belastbarkeit und lange Überschlagswege aufweist. Um möglichst große Netzhöhe zu erzielen, war es das Bestreben, den Durchhang klein zu halten; es traten also ziemlich bedeutende Zugkräfte auf, die auch ungleichmäßig verteilt waren, da der eine Verspannungspunkt etwa 100 m höher lag. Außerdem ergaben sich noch eine zusätzliche Belastung durch eventuelle Schneemassen und die sehr starken und infolge der exponierten

Lage besonders heftigen Winde bei Südalpengewittern. Das Seil der Anlage wog etwa 800 kg, die Isolatoren je 14 kg, also insgesamt etwa 900 kg, das Netz 100 kg und eine besondere Sprühschutzeinrichtung etwa 300 kg. Den gestellten Forderungen entsprach im wesentlichen ein Steatitisolator der Motortype[1]). Steatit erschien nach dem damaligen Stand der keramischen Technik als mechanisch widerstandsfähiger als Porzellan. Die heutigen Porzellane sollen jedoch bereits dieselbe mechanische Belastbarkeit aufweisen. Das Kennzeichen der Motortype ist es, daß das Material auf Zug beansprucht werden kann. Dadurch ist die Durchschlagsgefahr nahezu beseitigt. Um bei Beregnung zusammenhängende Feuchtigkeitsschichten zu vermeiden, wurden sämtliche Isolatoren vor dem Einbau mit einer Paraffinschicht überzogen.

Besonders schwierig erschien es, die auftretenden Sprühungen zu beseitigen. Falls nämlich das Netz eine Spannung von einigen Millionen Volt annimmt, wird es unmöglich sein, diese Spannung durch Schichten niedrigen Potentials, wie sie in der Nähe des Erdbodens herrschen, zu leiten.

Es kam alo darauf an, den Querschnitt der zur Meßapparatur führenden Leitung, besonders in der Nähe der Erde, so groß zu halten, daß keine Koronabildung bzw. nur eine verhältnismäßig unschädliche eintreten kann. Die in der Technik zur Beseitigung von Sprühungen verwendeten Hohlseile kamen nicht in Betracht, da hier nicht maximal 400 kV, sondern mehrere tausend Kilovolt abzuleiten waren. Eine einfache Übertragung des Hohlseilprinzips unter entsprechender Vergrößerung des Durchmessers wäre wegen des hohen Gewichtes unmöglich gewesen. Es wurden daher über die eine Seilhälfte etwa 150 m lang perlschnurartig kantenlose metallische Holzzylinder gereiht, die aus verzinktem Eisenblech von 1 mm Stärke bestanden. Die einzelnen Zylinder waren je etwa 2 m lang und ihre Enden waren durch Messinghalbkugeln, die eine entsprechende Bohrung besaßen, um sie über das Seil zu streifen, sprühungslos geschlossen. Diese Hohlkörper hatten weit draußen in der Nähe des Netzes, also an Stellen hohen Potentials einen Durchmesser von nur 7 cm und vergrößerten diesen stetig bis zu etwa 90 cm an der Erdseite. Um bei Gewitter mit möglichster Sicherheit Beobachtungen auch in nächster Nähe der Antenne ausführen zu können, wurde unterhalb des einen Antennenendpunktes ein Wellblechhaus mit den Abmessungen $4 \times 3 \times 2\ m^3$ aufgestellt. Der Boden bestand ebenfalls aus Metall, und das ganze Haus war mit einem Blitzableiterkabel verbunden. Von hier aus konnte die Funkenstrecke, deren einer Pol ein langer,

[1]) So genannt nach der Motor Columbus A.-G.

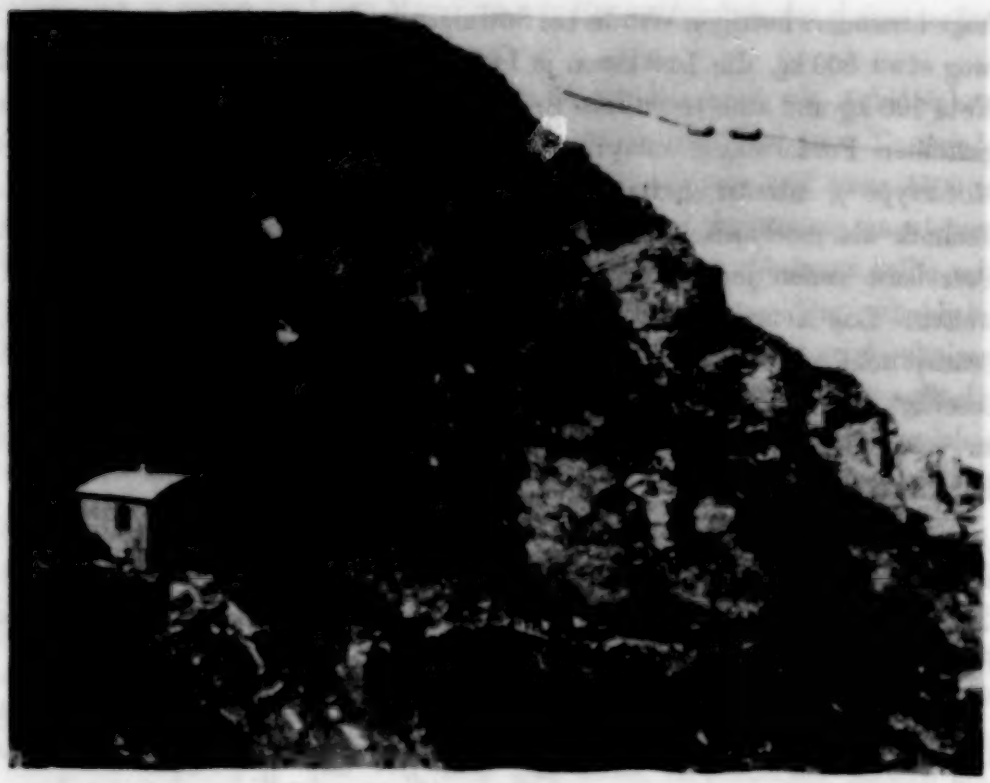


Fig. 1.
Metallisches Beobachtungshaus, von dem aus die Hebelfunkenstrecke reguliert werden kann. Öffnungsweite 4,5 m.

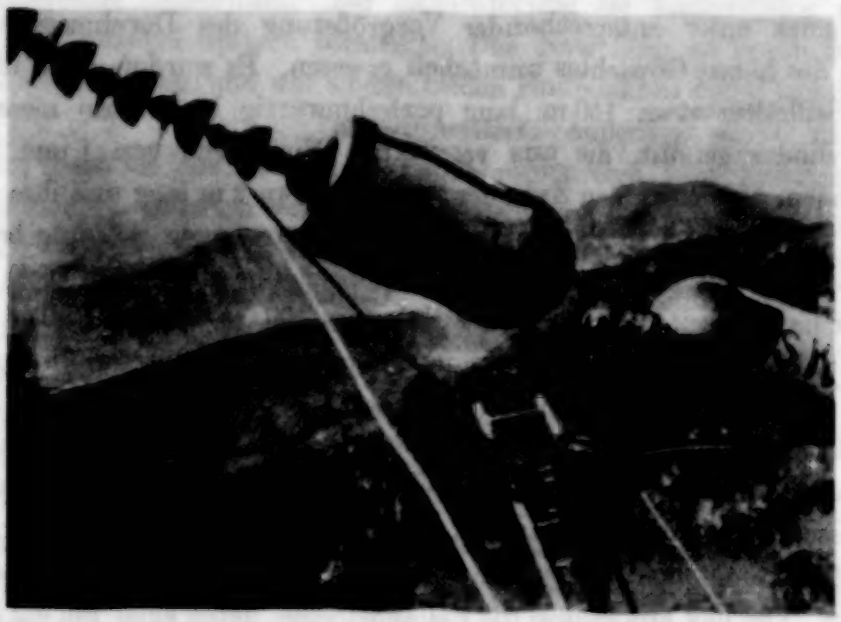


Fig. 2.
Montage der letzten Sprühschutzkörper. Durchmesser 80 cm.

um eine horizontale Achse drehbarer Hebel bildete, reguliert werden. Der letzte Sprühschutzkörper der Antennenabteilung war gleichzeitig der zweite Funkenstreckenpol. Die Maximalöffnung betrug 4,5 m. Sie wurde bereits beim ersten Gewitter in Abständen von etwa einer Sekunde mit Leichtigkeit überschlagen. Die erstmalig erreichte Spannung betrug etwa 2,3 Millionen Volt (Fig. 1, 2, 3). Weitere Versuche konnten im Jahre 1927 nicht mehr ausgeführt werden, da infolge des schwierigen Geländes und vielfacher Montageunfälle die veranschlagte Bauzeit erheblich überschritten wurde,

Fig. 3.
120 gliedrige Doppelkette aus Steatitmotorisolatoren.
Länge etwa 25 m, Gewicht der Kette etwa 2400 kg.

so daß nach Fertigstellung nur noch dieses eine Gewitter beobachtet wurde. Im Jahre 1928 wurden die Arbeiten nach Vergrößerung der Isolatorenketten auf je 40 Glieder und nach Weglassen des Sammelnetzes fortgesetzt. Laboratoriumsversuche hatten nämlich inzwischen ergeben, daß kurze Belastung, insbesondere Stoßspannung, für den Betrieb von Entladungsröhren am zweckmäßigsten ist. Es wurden daher die bei Blitzschlägen durch plötzliche Umladungen auf die Antenne einwirkenden Influenzen für die Spannungserzeugung benutzt. Es konnten jetzt auch nicht nur bei sehr nahem Gewitter, sondern bereits bei ein bis zwei Kilometer entfernten Blitzschlägen extrem hohe Spannungen gemessen werden. Da in

dieser kurzen Zeit nennenswerte Sprühungen nicht eintreten, wurde auch ein großer Teil des Sprühschutzes fortgelassen und nur in nächster Nähe des Erdbodens beibehalten. Es zeigte sich, daß auch die Isolationswege nach der Vergrößerung noch zu kurz waren; denn unter großem Knall suchten die Entladungen teils über die 13 m langen Isolationsketten, teils zu dem 10 m entfernten Erdboden ihren Weg. Es wurde zuerst versucht,

Fig. 4.
Meßfunkenstrecke mit Durchgangsregulierung (Spitzenfunkenstrecke).
Maximale Öffnungsweite 18 m. Als Isolatoren werden imprägnierte Hanfseile verwendet.
Oben *E* Erdpol, unten *H* Hochspannungspol.

durch Einbau von 120gliedrigen Doppelketten den Isolationsweg weiter zu vergrößern, doch waren die Gewichte nunmehr so groß, daß ohne Überlastung der Anlage die nötige freie Höhe nicht mehr erreichbar war (Fig. 4).

Nach Vorversuchen an einer kleinen Hilfsanlage wurden daher anstatt der keramischen Isolatoren auf beiden Seiten je 90 m lange imprägnierte Hanfseile verwendet. Die Hanfseile hatten einen Durchmesser von 5 cm und konnten mit 10000 kg belastet werden. An beiden Seiten waren kleine

Doppelketten von Steatit-Motor-Isolatoren angebracht, um an denjenigen Stellen, an denen eine Entladung ansetzen konnte, ein etwaiges Inbrandgeraten des Hanfmaterials und damit ein Herabfallen der Anlage zu verhindern. Es war nun möglich, den Durchhang auf das kleinste Maß zu beschränken, da das Eigengewicht der Anlage jetzt kaum 1100 kg betrug, und auch der Winddruck durch den Fortfall der Sprühschutzkörper und Isolatoren ganz minimal wurde. Für die Funkenstreckenregulierung konnte bei den großen Abständen ein Hebelsystem nicht mehr verwendet werden. Es wurde daher eine Durchhangregulierung gewählt. Von der Mitte der Antenne wurde zu einem Stützpunkt in der Nähe eines Hauses ein Drahtseil

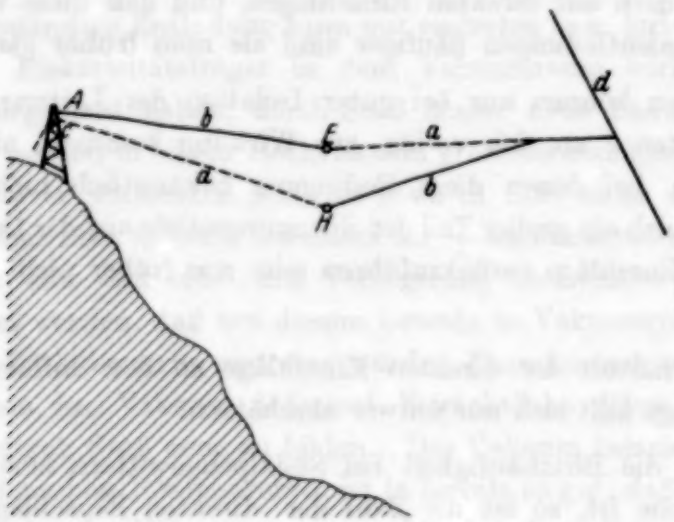


Fig. 5

Spitzenfunkenstrecke mit einer Öffnungsweite bis zu 18 m. Variabel durch Veränderung des Durchhanges der unteren Verspannung. An den Polen sind Gewichte angebracht, um bei Windstößen keine zu großen Schwingungsamplituden zu erhalten.

a Isolierseil. *b* Leiterseil. *d* Hauptverspannung perspektivisch gesehen. *E* Erdpol. *H* Hochspannungspol.

geführt, welches ebenfalls durch ein dünnes, etwa 80 m langes imprägniertes Hanfseil gegen Erde isoliert war. Von demselben Antennenpunkt ging eine abwechselnd aus Isolier- und Leitermaterial bestehende Verbindung mit einem gewissen Durchhang zu diesem Stützpunkt und konnte von hier aus mittels eines Flaschenzuges mehr oder weniger angezogen werden. Es war so möglich, eine Funkenstrecke zu erhalten, die bequem zwischen 2 und 18 m reguliert werden konnte (Fig. 5). Diese Funkenstrecke wurde mühelos überschlagen, und die Spannung war nur durch die maximale Öffnungsmöglichkeit dieser Funkenstrecke begrenzt. Der Abstand von 18 m entspricht unter Zugrundelegung der Luftdruck- und Temperatur-

korrektur etwa 8 Millionen Volt, wenn man Gleich- oder technischen Wechselstrom voraussetzen würde. Da jedoch eine Spitzenfunkenstrecke zur Verwendung kam, und die Dauer der einzelnen Stöße etwa $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ Sekunden betrug, wird infolge der starken Verzögerung ein weit höheres Potential geherrscht haben. Es ist anzunehmen, daß die Spannung in Wirklichkeit etwa 14 bis 16 Millionen Volt betragen hat.

Durch die Arbeiten der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen über die Störungen an Freileitungen bei Gewittern und durch ihre Untersuchungen auf dem Monte Generoso gilt heute als sichergestellt, daß die Störungen auf Leitungen nicht auf Blitzinfluenzen und Induktionen beruhen, sondern auf direkten Einschlägen, und daß diese wohl in Form kleiner Partialentladungen häufiger sind als man früher glaubte.

Influenzen können nur bei guter Isolation der Leitung, die bei der Generoso-Antenne an sich vorlag, zur Wirkung kommen, nicht aber bei Freileitungen, bei denen diese Bedingung bekanntlich nicht erfüllt ist. Sicher wird auch ein großer Teil der Spannungsstöße auf der Generosoanlage auf direkte Einschläge zurückzuführen sein, was früher nicht angenommen worden war.

Das Verhältnis der direkten Einschläge zu den Influenzen auf der Generosoanlage läßt sich nur schwer abschätzen.

Da aber die Blitzhäufigkeit bei Südalpengewittern eine ganz außerordentlich hohe ist, so ist die Zahl der direkten Einschläge bei einem Nahgewitter von mehrstündiger Dauer sicher nicht unbeträchtlich und dürfte auf etwa 30 geschätzt werden, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Verspannung eine außerordentlich exponierte und freie Lage hat, keineswegs vergleichbar mit Freileitungen. Wenn auch die Blitzenergien im Vergleich zu technischen Energiemengen klein sind, so sind doch, da sich die Entladungen in sehr kurzen Zeiten abspielen, die Leistungen außerordentlich hohe und viel größer, als sie mit technischen Stoßspannungsanlagen erreicht werden können, und außerdem dürften sich die erzielten Potentiale bei direkten Blitzschlägen noch erheblich steigern lassen.

Das Entladungsrohr. Der Bau von Hochvakuumentladungsröhren für Spannungen bis etwa 350 kV ist verhältnismäßig einfach, aber es war sehr schwierig, diese Grenze erheblich zu überschreiten, ohne daß zunächst eine theoretisch einwandfreie Begründung hierfür vorlag. Im Bereich von 50 bis 300 kV, entsprechend dem jeweiligen Entgasungszustand, setzt in einem Hochvakuumrohr eine Entladung ein, durch die eine weitere

Steigerung der Spannung verhindert wird. Die Ursache für eine solche Entladung kann begründet sein:

1. in Vorgängen an den Elektroden,
2. im eigentlichen Vakuumraum,
3. in Vorgängen auf der isolierenden Wandung.

Zunächst wurde die Frage untersucht, ob nicht die Ausbildung einer selbständigen Entladung in Hochvakuumröhren eine gewisse Zeit erfordert, so daß es dann eventuell möglich wäre, kurzdauernd beträchtlich höhere Spannungen aufrechtzuerhalten. Dieser Gedanke war durch folgende Betrachtung nahegelegt.

Eine selbständige Entladung kann nur eintreten bzw. fortdauern, wenn irgendwelche Elektrizitätsträger in dem Vakuumraum vorhanden sind, die dann Gelegenheit haben, durch Stoß immer neue Ladungsträger zu bilden. Nun werden in einem Hochvakuum größenordnungsmäßig weniger Elektrizitätsträger vorhanden sein, als etwa in Luft unter Normalbedingungen. Da man aber in Luft, besonders bei Spitzenfunkenstrecken, in sehr kurzen Zeiten eine sehr erhebliche Verzögerung beobachten kann, müßte auch vermutet werden, daß aus diesem Grunde in Vakuumröhren ein sehr viel größerer Entladeverzug eintreten würde. Dazu kommt noch, daß vorhandene Ionen im Vakuum jedesmal beträchtliche Wege durchlaufen müssen, um durch Stoß neue zu bilden. Das Vakuum beispielsweise eines normalen technischen Röntgenrohres ist ja bereits so gut, daß ein Elektron beim Durchlaufen des Vakuumraumes praktisch auf gar keine Gasmoleküle trifft. Wir haben in dieser Richtung eine Anzahl von Versuchen angestellt, die aber zu keinem eindeutigen Resultat führten. Zwar gelang es uns einige Male, an einem gewöhnlichen AEG-Therapierohr bei kalter Kathode, das unter Öl gelegt war, das Potential bis auf 1 Million Volt zu steigern, aber in den meisten Fällen zeigten sich an gewöhnlichen Röhren keine Verzögerungseffekte.

Hieraus folgt also, daß die einsetzende Entladung keine gewöhnliche selbständige Gasentladung ist, da sie sonst, wie gezeigt, in den sehr kurzen Belastungszeiten 10^{-4} bis 10^{-6} Sekunden eine sehr beträchtliche Verzögerung aufweisen müßte. Im allgemeinen ist diese sogar geringer als die einer parallel geschalteten Kugelfunkenstrecke, und es muß sich dementsprechend hierbei um einen äußerst schnell verlaufenden physikalischen Vorgang handeln, wohl nur um eine Bewegung von Elektronen. Dieser Schluß wurde jedoch zuerst noch nicht gezogen, sondern vorher folgender Gedanke geprüft.

Eine selbständige Entladung kann bekanntlich nur dann aufrechterhalten werden, wenn Elektrizitätserreger beiderlei Polarität vorhanden sind und Gelegenheit haben, wirksam zu stoßen. Die störende Entladung sollte dementsprechend dadurch beseitigt werden, daß an vielen Stellen des Rohres das Passieren von Elektrizitätsträgern der einen Polarität unterdrückt wurde. Wenn die Zahl solcher eingefügten „semipermeablen" Membranen so groß gemacht wurde, daß zwischen je zwei Membranen nur Potentiale liegen, die erheblich niedriger sind als das für das Einsetzen einer Entladung notwendige Grenzpotential, so müßte ein solches Rohr entladungsfrei sein. Da es für die weiteren Versuche vor allem darauf ankam, mit Kanalstrahlen zu arbeiten, da vorerst angenommen werden muß, daß Atomzertrümmerungsversuche hauptsächlich mit diesen aussichtsreich sind, war es wesentlich, Konstruktionen zu entwickeln, um die Elektronen abzufangen und die Ionen passieren zu lassen. Als solche „Membranen" eignen sich magnetische Felder, die senkrecht zur Entladungsbahn angeordnet sind. Ionen werden dadurch kaum abgelenkt, und alle Elektronen, die ja immer an irgendeiner Stelle sehr langsam sind, können so stark abgebogen werden, daß sie auf die Wand fallen und dadurch unschädlich sind. Es mußte aber damit gerechnet werden, daß die auf die Wände gebogenen Elektronen dort eine starke negative Aufladung hervorrufen würden, und es war daher nötig, eine Anordnung zu schaffen, um diese Aufladung zu verhindern. Sie könnten nämlich ein elektrostatisches Feld erzeugen, welches das Bestreben zeigen würde, die Elektronen in die Mitte der Entladungsbahn zurückzubringen. Es hätte dann der Fall eintreten können, daß dieses Feld groß genug geworden wäre, um die Wirkung des Magnetfeldes aufzuheben.

Zur Verhinderung dieser Querfeldbildung wurde eine große Anzahl von Leiterringen (Nickel) federnd in das zylindrische Rohrinnere gesetzt und alle zum Entladungskanal senkrechten Aufladungen ausgeglichen. Um die Rohrwandungen möglichst durchschlagsicher zu machen, wurden die Röhren nicht, wie üblich, aus dünnwandigem Glas, sondern aus einem guten Porzellan hergestellt. Der Röhrendurchmesser betrug innen 8 cm und außen 18 cm. Die Wand war also 2,5 cm stark, und die Anzahl der Leiterringe war so bemessen, daß zwischen zwei benachbarten Ringen unter Annahme einer gleichmäßigen Feldverteilung keine Spannung von mehr als 2 bis 3 kV entstehen konnte (Fig. 6).

Ein Rohr, welches beispielsweise für eine Million Volt gebaut wurde, besaß also 2- bis 300 Leiterringe. Da die Rohrlänge bei den ersten Versuchen so bemessen wurde, daß kein äußerer Luftüberschlag eintrat, waren die

Röhren 2 bis 300 cm lang. Es kam also auf je etwa 1 cm eine Unterteilung. Als Zuführungselektroden dienten Metallkappen, die über die Enden gesetzt waren und nicht in das Innere des Unterteilungsraumes hineinragten. Ein nach diesem Prinzip konstruiertes Rohr unter Anwendung der entsprechenden Magnetfelder zeigte in der Tat keinerlei selbständige Entladung und konnte bis zur Grenze der damals verfügbaren Spannung benutzt werden. Als Spannungsquelle diente ein im Physikalischen Institut der Universität erbauter Stoßgenerator von 950 kV (Fig. 7). Überraschenderweise zeigte sich bei späteren Kontrollversuchen, daß auch nach Weglassen sämtlicher transversaler Magnetfelder keinerlei selbständige Entladung eintrat. Wenn aber die im Innern angebrachten Metallringe fortgelassen wurden, war die Spannung über 300 kV nicht zu steigern. Bei den Ver-

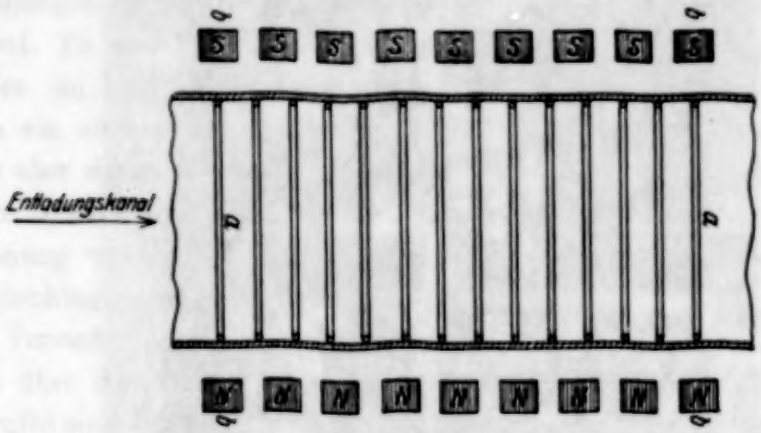


Fig. 6.
a Metallringe. *b* Magnetpole.

suchen lag die Röhre dauernd an einer Diffusionspumpe aus Stahl von sehr hoher Leistung, und Dämpfe wurden mit flüssiger Luft ausgefroren. An einem Mac Leod-Manometer konnte kein Druck mehr abgelesen werden. Trotzdem war das Vakuum durchaus kein extrem hohes, da sich eine Anzahl größerer Piceinkittungen nicht vermeiden ließen, und vor allen Dingen waren weder die Metall-, noch die Porzellanteile irgendwie entgast. Es zeigte sich, daß an dem Rohr wieder nur Spannungen von 200 bis 300 kV gehalten werden konnten, wenn die Elektroden nach Art der gewöhnlichen Röntgenröhren weit in das Innere geführt wurden. Diese Erfahrung legte den Schluß nahe, daß die isolierende Wirkung eines solchen Rohres auf einer Gitterwirkung der eingesetzten Ringe beruhen könnte, die zunächst beim Durchgang einer sehr schwachen Entladung so auflagen, daß sie das Rohr für weitere Elektrizitätsträger sperrten. Ein derartiger Effekt war tatsächlich vorhanden, besonders wenn die Rohrlänge groß gegenüber dem Durch-

messer war, aber er spielte nicht die entscheidende Rolle für die Entladungsfreiheit. Man konnte durch ein solches Rohr in der Tat Entladungen hindurch geben, sowohl mit Hilfe einer stark emittierenden Kathode als

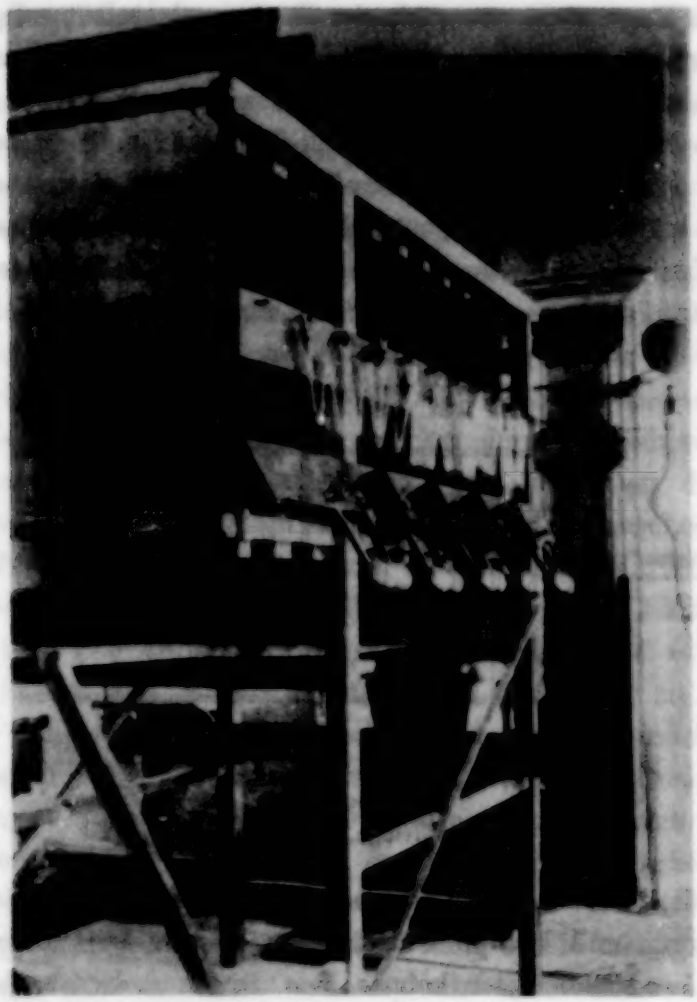


Fig. 7.

Kleine Stoßanlage in Luft im Physikalischen Institut der Universität für 900 kV, bestehend aus 20 Glasplatten-Kondensatoren mit je 30 000 cm Kapazität, von denen immer zwei fest hintereinander geschaltet sind und ein Schaltelement bilden. Die Anlage wird mit 90 kV über Wasserwiderstände aufgeladen, und die Spannung durch 10 Schaltfunkenstrecken auf 900 kV erhöht. Endkapazität 1500 cm. Beim Betrieb der Anlage traten auf vielen Leitungen des Hauses Wanderwellen auf, die zu häufigen Störungen führten (Zerstörungen der Sicherungen und Glühlampen). Durch Auskleiden des ganzen Laboratoriums mit dünner Aluminiumfolie (Stärke des Wand- und Deckenbelages $^1/_{100}$ mm) konnten diese Störungen völlig beseitigt werden.

auch dadurch, daß das Rohr bei höherem Gasdruck als Ionenröntgenrohr zu betreiben war.

Das Rohr wurde auch einer Prüfung mit Wechselstrom unterworfen. Als Spannungsquelle wurde der 1,3 Millionen Volt-Transformator (Scheitel-

wert) der Technischen Hochschule in Charlottenburg verwendet, und es zeigte sich, daß bis zur Grenze dieser Spannung auch bei 50periodigem Wechselstrom keinerlei selbständige Entladung nachzuweisen war. Es wurde dann untersucht, ob etwa die längs dem Rohr bestehende Feldverteilung irgendwie von Einfluß sei, und zu diesem Zwecke wurde das Rohr an beiden Seiten mit großen, möglichst sprühungsfreien Drahtkörben von 1,50 m Durchmesser versehen, so daß also das Feld möglichst homogenisiert wurde. Andererseits wurde der umgekehrte Versuch ausgeführt, indem gerade an der Hochspannungsseite der Metallkorb weggelassen wurde. In diesem Rohrteil herrschten dann sehr hohe Feldstärken. In beiden Fällen setzte keine Entladung ein, allerdings konnte mit dem inhomogenen Feld das Rohr nur bis 800 kV untersucht werden, weil infolge starker einsetzender Sprühungen dann schon bei dieser Spannung ein äußerer Überschlag eintrat. Es wäre noch zu erwägen, ob nicht trotz des inhomogenen äußeren Feldes im Innern des Rohres infolge der häufigen Unterteilung doch noch ein annähernd gleichmäßiges Feld bestanden hat. Demgegenüber muß aber daran erinnert werden, daß unter Zugrundelegung eines homogenen inneren und eines inhomogenen äußeren Feldes bei einer Gesamtspannung von 800 kV mit großer Wahrscheinlichkeit irgendein Wanddurchschlag erfolgt wäre (Fig. 8).

Versucht man, aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial sich ein Bild über die Natur der spannungsbegrenzenden Entladung zu machen, so ergibt sich, daß der Hochvakuumraum selbst nicht Träger der Spannungsbegrenzung ist; denn es war ja an einem unterteilten Rohr möglich, nach den mitgeteilten und späteren Versuchen die Begrenzung zu überwinden. Also kommt hierfür nur eine Wirkung der Elektroden oder der Isolierwand bzw. eine solche, die an diesen beiden Stellen gleichzeitig begründet ist, in Frage.

Es wurden nun Röhren hergestellt, die gänzlich ohne Elektroden waren und deren Spannungszuführung rein kapazitiv erfolgte, durch die Glaswand hindurch. Im Gegensatz zu den Versuchen von Breit und Tuve zeigte sich, daß diese Röhren eher schlechter waren als solche mit Elektroden. Die Spannungsbegrenzung liegt also *allein* an den begrenzenden Isolierwänden. Den Mechanismus der durch sie eingeleiteten Entladung kann man sich folgendermaßen vorstellen. Es wird angenommen, daß bei einer bestimmten, besonders tangentiellen Feldstärke, deren Betrag von dem Entgasungszustand der Fläche sehr stark abhängt, an der Fläche Vakuum—Isolierstoff eine Verschiebung von Elektrizitätsträgern stattfindet, und zwar müssen wegen des schnellen Aufbaues der Entladung Elektronen dabei beteiligt

sein, wahrscheinlich aber sind es ausschließlich Elektronen. Dieser Vorgang soll kurz Gleitung genannt werden, obwohl er sich von den gewöhnlichen Gleitentladungen unter Atmosphärendruck sehr dadurch unterscheidet, daß die Entladung ihre Elektrizitätsträger natürlich stark in den angrenzenden Raum hineinstreut, weil er ja evakuiert ist. Ein Flächenstück, an dem eine Gleitung stattfindet, wird also vermöge einer solchen Fortstreuung seiner

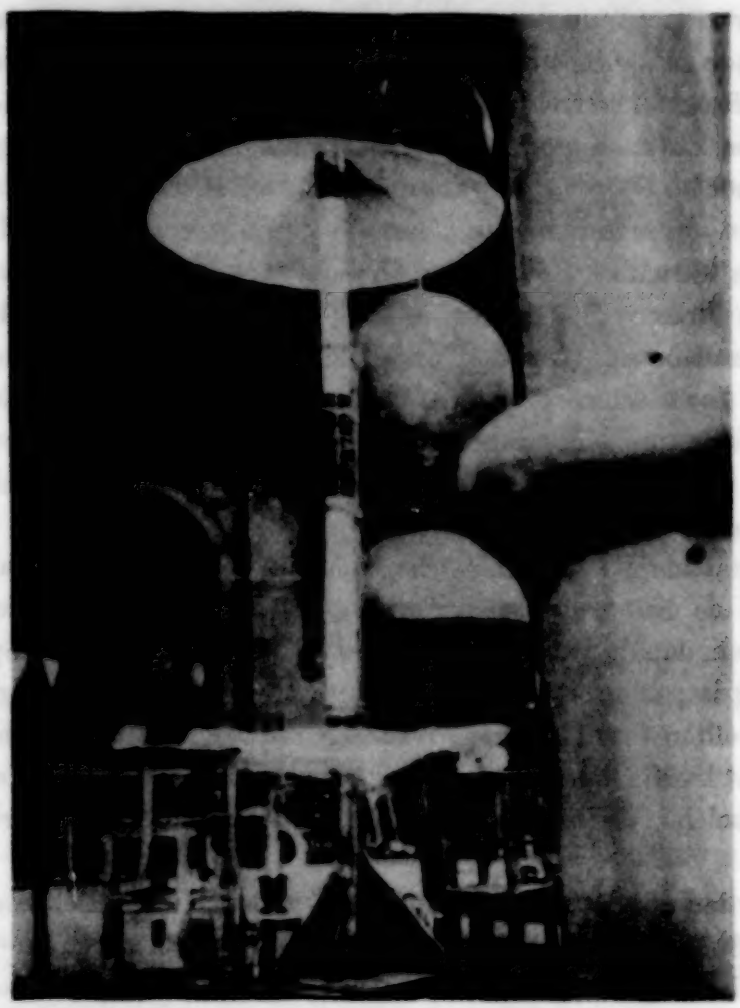


Fig. 8.
Prüfung des ringunterteilten Porzellanrohres mit 1,3 Millionen Volt 50periodigen Wechselstromes im Hochspannungsfeld der Technischen Hochschule Charlottenburg. Länge des Rohres etwa 3 m. Durchmesser der Metallschirme 150 cm.

Elektronen zur Anode nachher eine starke positive Aufladung zeigen, und an den Rändern des Flächenstückes werden dadurch wieder starke tangentiale Feldstärken auftreten, die den Gleitprozeß auf immer größere Flächen ausdehnen werden. Befinden sich nun auf der betreffenden Isolier-

oberfläche leitende Belegungen von kommensurabler Kapazität, so wird die geschilderte Ausbreitung der Gleitung hier nicht weiter gehen und außerdem wird das mittlere Wandpotential negativer werden.

Wird die sehr schnell sich ausbreitende Gleitung durch Wandunterteilung unterdrückt, so zeigt eine bei nicht sehr hohem Vakuum einsetzende, aber von Wandwirkungen freie Gasentladung die früher diskutierten beträchtlichen Verzögerungserscheinungen tatsächlich, und zwar in sehr hohem Maße. Es ist ohne weiteres möglich, in kurzen Zeiten, etwa 10^{-5} Sekunden, an einem Rohr, bei dem bei kontinuierlichem Betrieb eine spannungsbegrenzende Gasentladung im Bereich von 50 kV einsetzt, Potentiale von über einer Million mit Sicherheit aufrechtzuerhalten.

Die Gleitwirkung ließ sich noch besonders folgendermaßen sehr deutlich machen:

Ein normales Röntgentherapierohr wurde gänzlich mit Glaswolle und in einem weiteren Versuch mit Glaskugeln von 10 mm Durchmesser gefüllt. An dieses Rohr konnten kaum 10 kV gelegt werden, ohne daß eine starke spannungsbegrenzende Entladung einsetzte. Dabei dürften die hohen Feldstärken, die an den Berührungspunkten der einzelnen Teile der Füllung untereinander auftreten, für die Entladung wesentlich sein. Ebenfalls müssen natürlich an der Berührungsstelle Füllung–Elektroden sehr hohe Feldstärken auftreten und Gleitungen hervorrufen.

Sorgt man dafür, daß nur an der einen Elektrode das Füllmaterial angebracht ist, so zeigt ein solches Entladungsrohr eine ausgesprochene Ventilwirkung, und zwar läßt es den Strom leichter durch, wenn sich das Füllmaterial an der Kathode befindet. Man könnte gegen diese Versuche vielleicht zunächst den Einwand erheben, daß durch die großen hereingebrachten Oberflächen das Vakuum durch Gasabgaben bedeutend verschlechtert wurde und dadurch Entladungen bedingt seien. Das Vakuum wurde aber sorgfältig kontrolliert, und andererseits werden ja hier an den Vakuumraum selbst bezüglich des Gasdruckes nur sehr geringe Anforderungen gestellt, weil die Gasräume, in denen Stoßionisationen stattfinden könnten, in ihren Dimensionen durch die Füllung größenordnungsmäßig verkleinert werden.

Das Lamellenrohr. Nachdem die Frage der Spannungsbegrenzung eines Entladungsrohres hinreichend geklärt erschien, handelte es sich im wesentlichen darum, auf Grund des vorliegenden Erfahrungsmaterials ein Rohr herzustellen, das die Erzeugung sehr schneller und insbesondere sehr intensiver Korpuskularstrahlen mit Sicherheit ermöglichte.

Bei dem vorher geschilderten ringunterteilten Röhrentyp betrug, wie erwähnt, der Abstand zwischen zwei Unterteilungsringen etwa 10 mm, und bei der erforderlichen großen Zahl derartiger Unterteilungen mußte zwangsläufig das Rohr sehr lang und auch von entsprechend kleinem Durchmesser sein, denn die Herstellung sehr langer Röhren mit großen Durchmessern aus keramischen Materialien wäre sehr kompliziert gewesen. Um nennenswerte Emissionen durch das Rohr zu geben, war es unbedingt wichtig, die Diemnsionen des Entladungsrohres dahin zu ändern, daß bei genügend feiner Unterteilungsmöglichkeit der Durchmesser relativ groß und die Länge entsprechend verkürzt wurde. Es muß dann natürlich dafür gesorgt werden, daß kein äußerer Überschlag eintritt. Der äußere Überschlag kann leicht dadurch vermieden werden, daß das gesamte Entladungsrohr in einem flüssigen Isoliermittel, also etwa Transformatorenöl, untergebracht wird; insbesondere auch deshalb, weil, wie später noch ausführlich beschrieben werden wird, die flüssigen Isolierstoffe beim Betrieb mit kurzen Spannungsstößen Durchschlagsfestigkeiten von 500 bis 1000 kV/cm aufweisen, je nach der Stoßdauer. Es ist wichtig, mit relativ breitem Entladungskanal und geringer Länge zu arbeiten, damit nicht wie bei den vorherigen Konstruktionen der Hauptteil der Ladungsträger auf die Wandung fällt, sondern nach Möglichkeit ohne Wandaufprall den Entladungskanal durchläuft und mit voller Spannung beschleunigt wird. Es wurde bereits gesagt, daß das angewandte Unterteilungsprinzip es gestattet, auch bei höchsten Spannungen mit einem verhältnismäßig geringen Vakuum auszukommen und eine besondere Entgasung der Metall- und Isolierteile zu vermeiden.

Infolgedessen wurde der Versuch unternommen, bisher für den Aufbau derartiger Röhren nicht übliche organische Stoffe, wie Hartpapier und Gummi, einzuführen. Derartige Isolatoren haben den Vorteil, verhältnismäßig einfach in allen gewünschten Dimensionen herstellbar zu sein. Die Vorversuche und die gegebene Deutung des Gleitmechanismus haben erkennen lassen, daß es wesentlich ist, den Abstand zwischen zwei Unterteilungsringen klein, aber die Gleitlänge dazwischen möglichst groß zu halten. Man hätte sich zum Teil dadurch helfen können, daß die Glas- oder Porzellanwandungen eine entsprechende Rillung erhalten hätten. Durch Benutzung von Isolierstoffen, wie Hartpapier und Gummi, war jedoch eine konsequentere und mehr prinzipielle Lösung möglich.

Ein Aufbau des Rohres durch abwechselndes Aufeinanderschichten von dünnen Metall- und Isolierringscheiben in kondensatorartiger Form schien den geforderten Bedingungen am besten zu entsprechen; denn hierdurch

war einerseits die Möglichkeit vorhanden, eine nahezu beliebig häufige Lamellierung des Entladungskanals herbeizuführen, und außerdem war zwangsläufig eine überaus einfache und sichere Abstandwahrung der Lagen zueinander gegeben. Weiterhin lassen sich beispielsweise durch Anordnung mehrerer Isolierringscheiben mit verschiedenen inneren Durchmessern prinzipiell beliebig lange Gleitwege von Stufe zu Stufe herstellen bei sehr kleinem direkten Abstand. Der scheibenartige Aufbau gestattete es auch, die organischen Isolierstoffe praktisch vollkommen vor dem Aufprall von Ladungsträgern zu schützen, und damit ein Verkohlen zu vermeiden. Es war nur nötig, den Innendurchmesser der Metallringscheiben um einige Zentimeter kleiner zu halten als den der Hartpapierscheiben, so daß also die exponierte Begrenzungsfläche des Entladungskanals metallisch war und die dahinter liegenden Isolierteile vollkommen abgedeckt wurden. Wichtig bei dieser Konstruktion ist es auch, daß hier, entsprechend der vorher gegebenen Deutung der Gleitentladung, infolge der schichtenartigen kondensatormäßigen Anordnung die metallischen Lagen mit einer verhältnismäßig großen Kapazität versehen sind. Um das ganze Gebilde evakuieren zu können, mußte für eine entsprechende Abdichtung gesorgt werden. Von einer besonderen Hüllwand oder einer Vergußmasse wurde abgesehen. Die Dichtung wurde erzielt durch Gummiringe, die jeweils zwischen die einzelnen Lagen gelegt waren. Ihre Durchmesser wurden so gewählt, daß von Stufe zu Stufe möglichst große Gleitwege entstanden. Um ein sicheres Anliegen der Gummiringe zu erreichen, konnte eine besondere Preßeinrichtung verwendet werden, die nach dem Evakuieren des Rohres entfernt wurde, weil dann der atmosphärische Luftdruck den Gummi ausreichend zusammendrückte.

Da eine nennenswerte Potentialdifferenz zwischen Außen- und Innenfläche in diesen Röhren nicht entstehen kann, haben sie den großen Vorteil, unbedingt durchschlagsicher zu sein, eine Forderung, die auch die Porzellanröhren nicht gänzlich erfüllten.

Nach Bau eines kleinen Versuchsrohres wurde eine Röhre mit diesen Abmessungen hergestellt:

Äußerer Durchmesser der Turbonitscheiben	. . . . .	25 cm
Innerer „ „ „	. . . . .	14 „
Äußerer „ „ Aluminiumscheiben	. . . . .	22 „
Innerer „ „ „	. . . . .	9 „
Äußerer „ „ Gummischeiben	. . . . .	15 „
Innerer „ „ „	. . . . .	12 „
Stärke der Hartpapierscheiben	. . . . .	0,75 mm
„ „ Aluminiumscheiben	. . . . .	0,75 „
„ „ Gummiringe	. . . . .	etwa 1 „
Die Gesamtlänge des Rohres betrug	. . . . .	84 cm

Die Anzahl der Unterteilungen war 200, der direkte Abstand von Lage zu Lage 3,5 mm, dagegen der Gleitweg von Stufe zu Stufe über die Isolieroberflächen 6 cm und der Gesamtgleitweg somit etwa 12 m.

Trotzdem also auf demselben Raum jetzt nahezu dreimal so viel Unterteilungen untergebracht werden konnten wie bei den Porzellanröhren, war der Gleitweg von Lamelle zu Lamelle sechsmal so lang. Das Rohr war auf der Hochspannungsseite mit einer dicken Messingplatte abgeschlossen, während auf der Erdseite eine starke Messingplatte mit einer entsprechenden Bohrung als Abschluß verwendet wurde. Die Bohrung hatte einen 10 cm

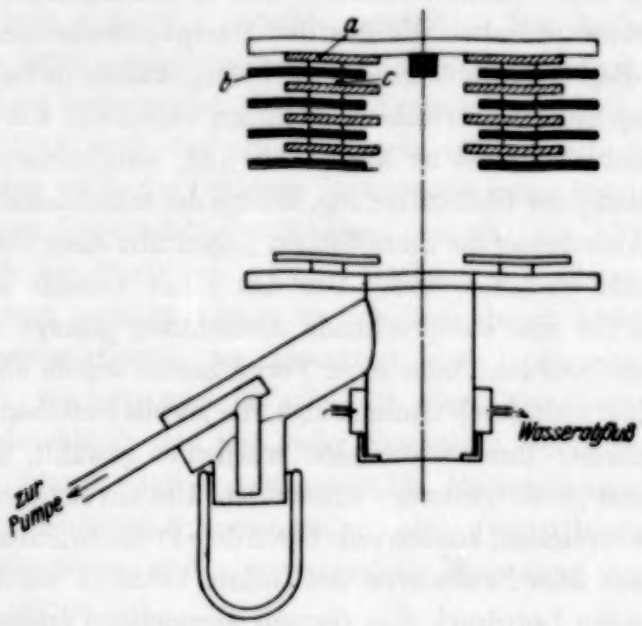


Fig. 9.
Aufbau des lamellierten Rohres mit Antikathode und Ausfriergefäß.
a Metallscheiben. *b* Hartpapierscheiben. *c* Gummiringe.

dicken Rohransatz, durch den evakuiert werden konnte und der eine auswechselbare Antikathode trug.

Da die verwendeten Isolierstoffe einen relativ sehr hohen Dampfdruck besaßen, war die Anordnung dauernd an der Pumpe.

Abgepumpt wurde mit einer vierstufigen Stahldiffusionspumpe. Außerdem wurden die Dämpfe mit flüsisger Luft kondensiert. Doch war das Vakuum immerhin noch so schlecht, daß bereits bei Spannungen unterhalb 1 Million Volt eine gewisse selbständige Entladung einsetzte, die aber nicht spannungsbegrenzend wirkte, denn das Rohr konnte in dieser Weise, also als Ionenrohr bis zu etwa 2,4 Millionen Volt, betrieben werden. Bei einem kleinen Versuchsrohr wurde festgestellt, daß trotz Verwendung von Hart-

papier und Gummiringen an einem Mac Leod-Manometer kein ablesbarer Druck mehr vorhanden war und auch keine selbständige Entladung einsetzte. Bei dem großen Rohr war ein ölsicherer Gummi benutzt, der scheinbar sehr viel Gase abgibt. Es wäre also durch Benutzung einer geeigneteren Gummisorte und durch Verwendung von Cellonscheiben an Stelle des

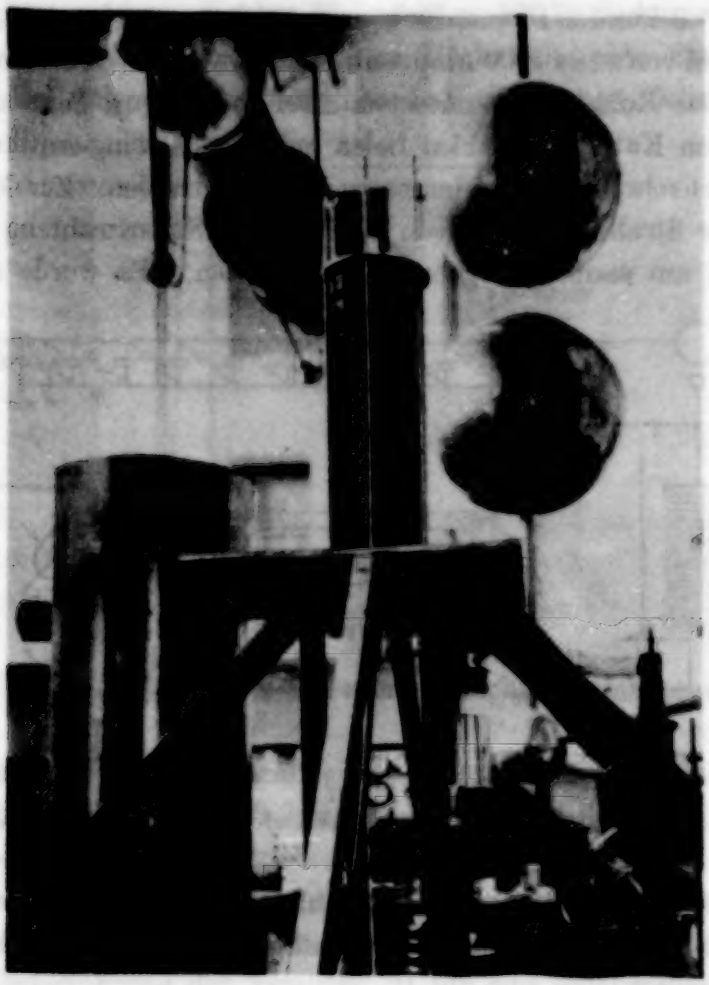


Fig. 10.
Versuchsanordnung im Transformatorenwerk Oberschöneweide der AEG für den Betrieb mit dem 2,4 Millionen Volt-Stoßgenerator. Lamellenrohr mit Preßeinrichtung und Pumpapparatur. Rechts die Meßfunkenstrecke, links der Hartpapierzylinder, der über das Rohr gesetzt und mit Öl gefüllt wird. Links oben Schaltfunkenstrecke und Durchführung des Generators.

Hartpapiers, besonders aber durch schnelleres Abfördern der Dämpfe, was sich durch sehr großen Querschnitt der Pump- und Kondensationsleitungen erreichen läßt, möglich, so gute Vakua zu erzielen, daß auch bei extremen Spannungen keine selbständigen Entladungen auftreten (Fig. 9).

Um einen äußeren Überschlag zu vermeiden, stand das Rohr in einem Turbonitzylinder von etwa 2 m Länge und 75 cm Durchmesser, der mit Transformatorenöl gefüllt war (Fig. 10).

Als Spannungsquelle diente der Stoßgenerator der AEG im Hochspannungslaboratorium der Transformatorenfabrik Oberschöneweide. Dieser Generator besitzt 4000 cm Endkapazität und liefert Spannungsstöße von 10^{-4} bis 10^{-6} Sekunden Dauer. Es können bei Spannungen von $2{,}4 \cdot 10^6$ Volt Stromstärken von etwa 1000 Amp. entnommen werden (Generatorschaltung, Fig. 11). Das Rohr wurde mit etwa zwei Stößen pro Sekunde belastet. Die erzeugten Kathodenstrahlen fielen auf eine Messing-Antikathode und erregten dort sehr harte und intensive Röntgenstrahlen. Zur Messung der Härte dieser Strahlen war es von Wichtigkeit, Streustrahlung völlig auszuschließen, um saubere Ergebnisse zu erhalten. Es wurde zuerst fest-

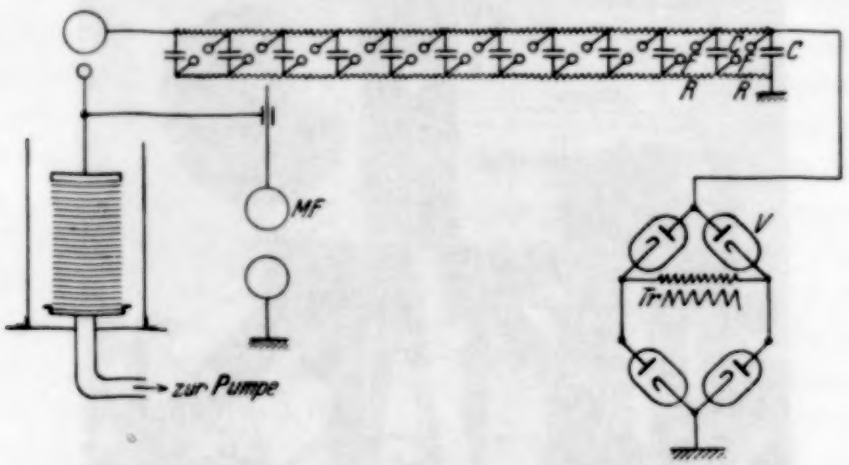


Fig. 11.
Schaltschema des 2,4 Millionen Volt-Stoßgenerators mit Rohr und Funkenstrecke.

gestellt, daß die rückwärtigen Streustrahlen verhältnismäßig weich waren, denn sie konnten schon durch ein Bleifilter von 10 mm Stärke gänzlich absorbiert werden.

Die eigentliche Messung ging so vor sich, daß tellerartige Scheiben aus je 5 mm starkem Blei aufeinander gelegt wurden, insgesamt 22, so daß also ein Bleiturm von 11 cm Höhe entstand, und die Seiten durch die überlappenden Tellerränder, entsprechend einer Bleischicht von etwa 3 cm, gegen Streustrahlung abgeschirmt waren (Fig. 12). Zwischen den einzelnen Bleischichten befanden sich Röntgenfilme, und zwar unverpackt, um die aus dem Blei ausgelösten sekundären Kathodenstrahlen für die Schwärzung des Films auszunutzen. Die Filme zeigten eine entsprechend gestufte Schwärzung. Aus den Aufnahmen ging hervor, daß die Strahlung überaus in-

homogen war, wobei auch die Art der Spannungsquelle eine Rolle spielte. Selbst nach einer Filterung durch Blei von 7 cm Dicke war noch keine Homogenität zu erzielen.

Durch Photometrieren wurde eine Halbwertsdicke für Blei von 0,8 cm festgestellt. Diese Strahlen entsprechen damit einer harten γ-Strahlung.

Die Belichtungszeiten waren verhältnismäßig kurz. Zur Schwärzung der Filme hinter 10 cm dickem Blei wurden 100 Entladungen des Stoßgenerators verwendet. Wenn also im Höchstfalle eine Stoßdauer von 10^{-4} Sekunden angenommen wird, so hat die wahre Belichtungsdauer

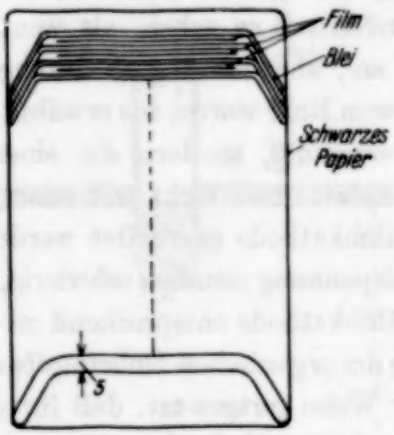


Fig. 12.

etwa $^1/_{100}$ Sekunden und die mittlere Belichtungszeit etwa 2 Minuten betragen.

Es können also hinreichend große Intensitäten stoßweise durch das Rohr gegeben werden, und die mittlere Leistung ist durchaus ebenso hoch wie bei kontinuierlichem Betrieb.

An der Antikathode wurden so erhebliche Wärmemengen frei, daß der Betrieb nach einigen Stößen immer unterbrochen werden mußte. Bei der jetzigen Weiterführung der Versuche ist für eine entsprechende Kühlung der Antikathode gesorgt worden.

Die Antikathode zeigte nach dem Betrieb sehr deutliche und eigentümliche mechanische Zerstörungen, die teils aus Löchern mit aufgebörtelten Kanten von einigen Millimetern Durchmesser und einer Tiefe von einigen Zehntel bis zu 1 mm bestanden. Sie waren offenbar so entstanden, daß Elektronen tief in die Messingplatte eingedrungen waren, und da die auf der Elektronenbahn pro Längeneinheit abgegebene Energie besonders am Ende der Bahn frei wird, war unter der Materialoberfläche eine so hohe Temperatur entstanden, daß das Material heftig verdampfte. Die darüber

liegenden Teile waren aber noch nicht sehr stark erhitzt worden, so daß sie sich zunächst blasenförmig aufwölbten und schließlich aufplatzten und zerstäubten. Tatsächlich zeigten sich auch alle diese Phasen des Prozesses auf der Messingplatte fixiert. Teils nur wenig hochgewölbte Blasen, teils gerade etwas aufgeplatzt und solche, bei denen die obere Decke gar nicht fehlte. Soweit festgestellt werden konnte, war die obere Decke nicht verdampft, sondern zu einem sehr feinen Metallpulver mechanisch zerstäubt. Ein auf der Messingplatte liegendes Kupferblech von 1 mm Stärke hatte sich so deformiert, daß die äußeren Ränder stark nach oben gebogen waren. Die Aufprallseite zeigte ebenfalls Löcher, und auf der gegenüberliegenden Fläche war ein Durchdruck zu sehen, als wenn das Material mit einem spitzen Gegenstand an-, aber nicht ganz durchgebohrt worden wäre.

Emission. In diesem Rohr wurde, wie erwähnt, eine besondere Emissionseinrichtung nicht verwendet, sondern die einsetzende Gasentladung als Elektronenquelle benutzt. Soll nicht mit einer selbständigen Entladung, sondern mit einer Glühkathode gearbeitet werden, so ist es beim Betrieb des Rohres mit Stroßspannung ziemlich schwierig, bei den genannten großen Stromstärken eine Glühkathode entsprechend zu dimensionieren, ohne eine zu große Erwärmung der organischen Isolierstoffe zu bewirken. Die Arbeiten wurden dann in der Weise fortgesetzt, daß für den Stoßbetrieb geeignete Emissionsquellen sowohl für Kathoden als auch für Kanalstrahlen untersucht wurden.

Es liegt nahe, hierfür die Gleiterscheinung selbst zu verwenden, da ohne besondere Vorsichtsmaßregeln sonst so heftige Entladungen einsetzen, daß selbst bei den großen Energien, wie sie vom Stoßgenerator geliefert werden, ein Entladungsrohr einen völligen Kurzschluß darstellt. Es wurden an die lamellierten Röhren auf der Hochspannungsseite dünne Porzellanröhren mit einem lichten Durchmesser von etwa 1 cm und 2,5 cm Wandstärke gesetzt, die jedoch nicht unterteilt waren. Es gelang so, eine Gleitung innerhalb des Röhrchens hervorzurufen und intensive Kathodenstrahlen herzustellen, doch bereiteten exakte quantitative Messungen bisher Schwierigkeiten und konnten noch nicht durchgeführt werden. Dasselbe gilt auch für eine andere Emissionsanordnung, mit der sowohl intensive Kathoden- als auch Wasserstoffkanalstrahlen hergestellt werden konnten. Sie beruht auf einer der Striktionsmethode verwandten Anordnung. An dem Hochspannungsende des Rohres wurde ein Wasserdampfstrahl von etwa $^1/_{100}$ mm Druck durch eine Anzahl von Steatitkapillaren in das Rohr geblasen. Wasserdampf wurde deshalb gewählt, weil er außerordentlich schnell wieder durch Kondensation mit flüssiger Luft beseitigt werden kann, um

so den Gasdruck im Rohr möglichst nicht zu erhöhen. Die Versuche wurden bisher mit Spannungen bis zu 900 kV ausgeführt — die erzeugten Kanalstrahlen hatten eine Reichweite in Aluminium von 8 μ. Diese Untersuchungen sollen jetzt ebenfalls mit Spannungen von 2,4 Millionen Volt fortgesetzt werden (Fig. 13). Unter dem Einfluß schneller und intensiver Kathodenstrahlen zeigen Stoffe, wie Gummi, Glas, Quarz, Kalkspat, ein sehr deutliches Nachleuchten. Besonders bei Kalkspat war diese Erscheinung tagelang zu beobachten. Es war möglich, Kathodenstrahlen

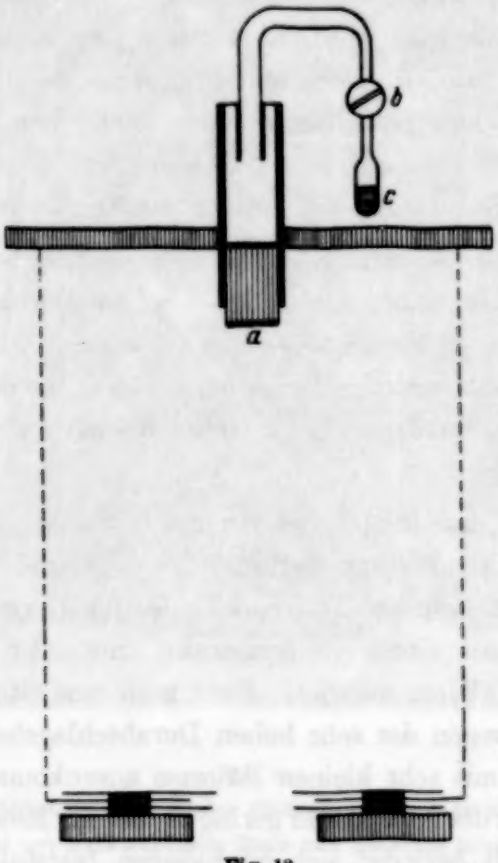


Fig. 13.
Emissionsanordnung für Kathoden- und Kanalstrahlen.
a Kranz von Steatit-Kapillaren. *b* Absperrhahn. *c* Wasser.

von mehr als 2000 kV durch ein Aluminiumfenster austreten zu lassen. Genaue Reichweitenmessungen sollen später unternommen werden.

Es ist anzunehmen, daß Kathodenstrahlen von mehreren Millionen Volt Spannung ein großes medizinisches Interesse haben dürften, da ihre Reichweite bereits so groß ist, daß sie nicht nur für äußere Wirkung auf der Körperoberfläche in Frage kommen, sondern schon weit ins Körperinnere hineinreichen und demnach die therapeutischen Wirkungen, die heute mit

sehr harter Röntgenstrahlung erstrebt werden, auf diesem Wege besser zu erzielen sind. Denn einmal brauchten die Bestrahlungszeiten statt vieler Stunden nur noch Sekunden zu betragen, und außerdem besteht wahrscheinlich die Möglichkeit, sich die Tatsache zunutze zu machen, daß bei Kathodenstrahlen die pro Längeneinheit auf ihrer Bahn abgegebene Energie am Ende der Bahn besonders groß ist. Demnach kann man, ohne oberflächlich von den Strahlen durchsetzte Gebiete besonders zu schädigen, in der Tiefe eine sehr intensive Wirkung ausüben.

Stoßanlagen in flüssigen Isolierstoffen. Im Spannungsbereich von 2 Millionen Volt kann man wohl schon mit einiger Sicherheit Protonen in leichtatomige Kerne werfen. Doch weiß man zunächst nicht, ob die Zerfallswahrscheinlichkeit eines getroffenen Kerns nicht vom Atomgewicht des treffenden Teilchens abhängt, und außerdem hat es natürlich Interesse, auch hochatomige Substanzen auf ihre Zertrümmerbarkeit zu untersuchen.

Wenn man Stoßanlagen für noch höhere Spannungsbereiche verwendbar machen will, liegt es nahe, die äußerst hohen Durchschlagsfestigkeiten flüssiger Isolierstoffe in kurzen Zeiten zu verwenden. Das besonders deshalb, weil nicht nur hochwertige Isolieröle, sondern, wie durch dahingehende Versuche festgestellt wurde, auch ganz minderwertige Öle diese angenehme Eigenschaft besitzen.

Es zeigte sich, daß beispielsweise ein Öl, welches anscheinend durch kolloidale Kohleteilchen stark verunreinigt war und bei 50periodigem Wechselstrom nur die geringe Durchschlagsfestigkeit von 30 kV/cm hatte, bei der Prüfung mit einem Stoßgenerator normaler Abklingzeit eine Festigkeit von 500 kV/cm aufwies. Baut man eine Stoßanlage unter Öl, so ist es möglich, wegen der sehr hohen Durchschlagsfestigkeit, selbst bei ganz billigen Ölen, mit sehr kleinen Räumen auszukommen und dadurch die Verlustkapazität der Anlage sehr gering zu halten. Eine solche Apparatur für etwa $7 \cdot 10^6$ Volt befindet sich im hiesigen Institut in Vorbereitung. Sie hat eine Endkapszität von nur 500 cm bei einer Verlustkapazität von etwa 60 cm. Die Schaltung wird mittels Druckluftfunkenstrecken vorgenommen. Die Anlage ist in einem eisernen Ölbehälter von 20000 Liter Inhalt untergebracht und wird mit dem Entladungsrohr zusammen montiert, ohne irgendwelche Durchführungen oder Herausführungen der Hochspannung (Fig. 14).

Die Verwendung von Stoßanlagen hat ganz allgemein gegenüber dem Betrieb mit 50periodigem Wechselstrom und auch mit Teslastrom folgende Vorteile:

1. Daß die eigentlichen hochspannungstechnischen Schwierigkeiten in Fortfall kommen — Gleitungen, Sprühungen, große Spitzenschlagweiten.

2. Fortfall aller Isolationsverluste und geringste Ansprüche an Isolation — bereits Leitungswasser ist hier ein ausreichender Isolator, ebenso natürlich Holz, Hanfseile und ähnliche Stoffe. Dementsprechend ist es

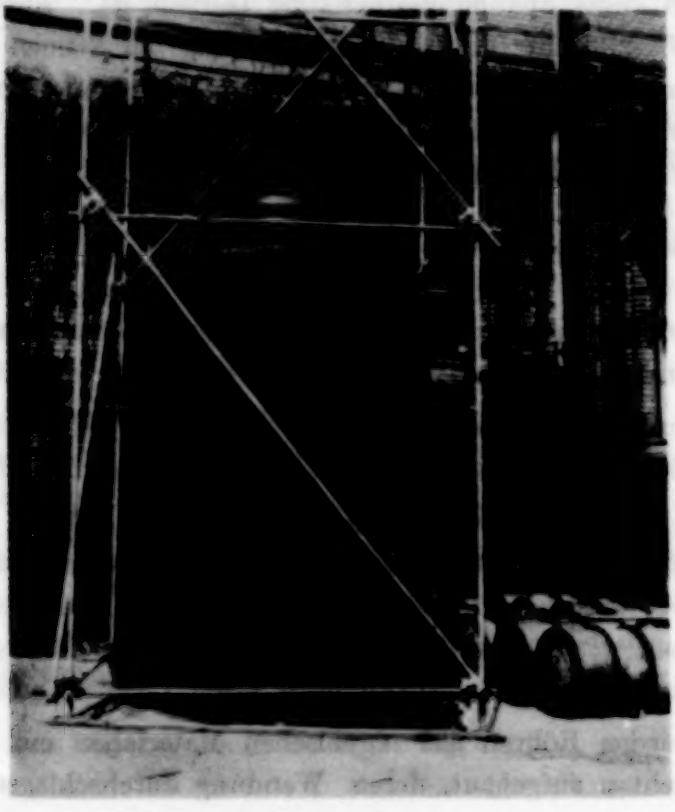


Fig. 14.

Der Hüllbehälter der großen Stoßspannungsanlage unter Öl.

Der Hüllbehälter besteht aus starkwandigem Eisen und hat einen Inhalt von etwa 20 cbm. Das ganze Gefäß kann mit 6 Atm. Überdruck belastet werden. Als Füllmaterial wird ein minderwertiges Schweröl verwendet. Die eigentliche Kondensatorenbatterie ist in einem besonderen Isolierzylinder untergebracht, der mit einem möglichst durchschlagsicheren Öl hoher Dielektrizitätskonstante angefüllt ist. Ein Öl hoher Dielektrizitätskonstante wird in diesem Behälter deshalb verwendet, weil sich gezeigt hat, daß das Einsetzen von Gleitungen auf den Kondensatorenplatten, die häufig einen Durchschlag vorbereiten, auf diese Weise weitgehendst vermieden werden kann. Mittels 70 Schaltfunkenstrecken, die in kleinen Druckluftkammern arbeiten, soll die Spannung auf $7 \cdot 10^6$ Volt gebracht werden. Von den Schaltfunkenstrecken sind 10 variabel durch Veränderung des Gasdruckes, die übrigen fest auf den Maximalwert einreguliert. Da die hinter den ersten 10 Kondensatoren auftretende Sprungwelle bereits eine genügend hohe Amplitude besitzt, um die immer auf dem Maximalwert befindlichen übrigen Schaltfunkenstrecken stets mit Sicherheit zu betätigen. Die Verwendung von besonderen Gasfunkenstrecken ist deshalb notwendig, weil unter Öl die geschilderte Entladungsverzögerung so groß ist, daß nicht mehr ein gleichzeitiges Ansprechen aller Funkenstrecken gewährleistet wird. Druck wird verwendet wegen der dann möglichen kleinen Dimensionen der Schaltkammern und der bequemen Regulierungsmöglichkeit durch Verändern des Gasdruckes.

auch möglich, bei einem Stoßgenerator der angegebenen Konstruktion als minderwertiges „Öl" einfach Wasser zu verwenden, wobei natürlich die Ladespannung nicht mit diesem „Isolator" in Berührung sein darf.

8. Beim Betrieb von Vakuumröhren liegen Vorteile in der Verwendung von Stoßspannung wieder darin, daß bei schwachen Gasentladungen der abfließende Strom keine Rolle spielt im Vergleich zur vorhandenen Energie und dadurch keine Spannungsabsenkung bedingt ist. Außerdem haben die reinen Gasentladungen bei Unterdrückung der schnell verlaufenden Gleiterscheinungen in den kurzen Zeiten starke Verzögerungen, und weiterhin findet ein Freischlagen von Gasen aus den Wandungen nicht statt, so daß sich jede Art besonderer Entgasung erübrigt.

Zusammenfassung.

1. Unter Benutzung des atmosphärischen Gewitterfeldes werden im Gebirge Spannungen von mehr als 8000 kV erreicht.

2. Es wird die Frage der Spannungsbegrenzung bei Entladungsröhren diskutiert und durch Versuche festgestellt, daß es sich dabei um Gleitvorgänge an der isolierenden Innenwandung handelt.

3. Durch metallische Lamellierung des Entladungskanals und Einfügung großer Gleitwege zwischen den einzelnen Lamellen (scheibenartiger Aufbau) werden diese Gleitungen beseitigt und Röhren hergestellt, die auch bei extrem hohen Spannungen keine Eigenentladungen zeigen.

4. Es werden Röhren aus organischen Materialien mit metallischen Zwischenschichten aufgebaut, deren Wandung durchschlagssicher ist.

5. Als Spannungsquelle wird der Stoßgenerator eingeführt.

6. Eine besondere Emissionsanordnung für Kathoden und Kanalstrahlen wird angegeben.

7. Es werden Röntgenstrahlen hergestellt mit einer Spannung von mehr als 2000 kV. Die Halbwertsdicke für Blei wird bei einer inhomogenen Strahlung zu 0,8 cm ermittelt; die erzeugten Strahlen sind somit als γ-Strahlung anzusprechen.

8. Es werden Wasserstoffkanalstrahlen mit 900 kV erzeugt und eine Reichweite in Aluminium von 8 μ gemessen.

9. Es wird die Möglichkeit einer weiteren Spannungssteigerung nach dem Stoßprinzip besprochen und die Konstruktion eines im Bau befindlichen Stoßgenerators für $7 \cdot 10^6$ Volt unter flüssigen Isolierstoffen angegeben.

Die vorstehende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1927 bis April 1931 mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. Nernst danken wir für sein dauerndes Interesse und seine Förderung sowie für die liebenswürdige Bereitstellung der Mittel des Instituts.

Herrn Prof. Dr. Wehnelt sind wir für seine lebhafte Anteilnahme am Fortgang der Arbeit und vielfachen Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Curt Urban[1]) hat an dem Teil der Arbeit, der sich mit der atmosphärischen Gewitterelektrizität befaßt, in tatkräftiger und freundschaftlichster Weise mitgearbeitet und in erster Linie zum Gelingen beigetragen.

Besonders danken wir auch folgenden Firmen für ihre Mitarbeit und großzügige Unterstützung: Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft Berlin, Brown, Boweri & Co., Mannheim-Berlin, I. G. Farbenindustrie A.-G., Steatit-Magnesia G. m. b. H., Berlin, Seilindustrie Wolf A.-G., Mannheim (Neckarau), Jaroslavs Glimmerwarenfabrik Berlin.

Unter anderem wurden von ihnen fast sämtliche erforderlichen Materialien unentgeltlich zur Verfügung gestellt.

Physikalisches Institut der Universität Berlin, im April 1931.

---

[1]) Curt Urban verunglückte im Sommer 1928 bei den Arbeiten auf dem Monte Generoso tödlich.

Betreffs Nachweis der Möglichkeit des Impulses- und Energieaustausches zwischen Lichtquanten.

Von **H. Bauer** in Kiel.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. April 1931.)

Es wird ein Experiment vorgeschlagen und diskutiert, bei dem die quellenfreie Poyntingsche Energieströmung eine Frequenzänderung des als Sonde benutzten Lichtquantes hervorrufen soll. Nach Festlegung des Begriffes „Wirkungsquerschnitt eines Lichtquantes der Frequenz ν im quellenfreien Energiestrom der Größe $\mathfrak{S}$" wird eine Beziehung aufgestellt zwischen der Größe des „Wirkungsquerschnittes" und der erwarteten Frequenzänderung. Für einen auf erfüllbare Voraussetzungen sich beziehenden Fall ergibt sich, daß ein „Wirkungsquerschnitt" von $2 \cdot 10^{-27}$ cm² noch nachweisbar wäre. Anschließend wird das vorgeschlagene Experiment verglichen mit den Experimenten, die von anderen Seiten zum Nachweis eines Impuls- und Energieaustausches zwischen Lichtquanten diskutiert bzw. ausgeführt wurden. Zum Schluß wird auf das Prinzip der ungestörten Superposition kurz eingegangen.

Einleitend möchte ich sagen, daß die Frage des experimentellen Nachweises der quellenfreien Poyntingschen Energieströmung im Falle der Überlagerung eines statischen elektrischen und eines statischen magnetischen Feldes den Ausgangspunkt der mitgeteilten Überlegungen bildete.

Die Gültigkeit der Aussage des Poyntingschen Energiestromsatzes auch für den Fall der Überlagerung statischer elektrischer und statischer magnetischer Felder wird u. a. aus folgenden Gesichtspunkten heraus gefordert:

1. Von der Nahewirkungstheorie[1]).
2. Von dem Axiom: Aktion-Reaktion[2]).

Auf Grund von Äußerungen verschiedener Autoren[3]) glaubte ich, die quellenfreie Poyntingsche Energieströmung sei bis jetzt noch nicht experimentell nachgewiesen und suchte daher nach einem Experiment, wo sie physikalisch in Erscheinung treten könnte. So ergab sich der Vorschlag eines Experimentes, bei dem die quellenfreie Energieströmung eine Frequenz-

[1]) Abraham-Föppl, Die Theorie der Elektrizität I, S. 309f, 1923.

[2]) W. Kaufmann in einer brieflichen Mitteilung an E. Cohn (siehe E. Cohn, Das elektromagnetische Feld, Kap. 5, § 4c am Ende; Berlin, Springer, 1927).

[3]) Z. B.: Max Planck: Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 2. Aufl., S. 26f., Leipzig 1928. Ferner E. Cohn, Das elektromagnetische Feld, 1. Aufl., S. 404f., Straßburg 1900. 2. Aufl. Berlin, Springer, 1927, S. 218f. Abraham-Föppl, Die Theorie der Elektrizität I, 1923, S. 309f.

änderung des als Sonde benutzten Lichtquantes hervorrufen soll: In dem Buche von Max Planck: „Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus", 2. Aufl., Leipzig 1928, heißt es auf S. 26 wörtlich: „Denken wir uns in einem Medium gleichzeitig ein elektrostatisches und ein magnetostatisches Feld, so findet überall nach Gleichung (26) eine bestimmte endliche Energieströmung statt, deren Größe und Richtung wesentlich abhängt von dem Verhalten der elektrischen und der magnetischen Feldstärke zueinander.

Hier haben wir also doch einen Vorgang, der auf einer Wechselwirkung des elektrischen und des magnetischen Feldes beruht. Freilich wohnt diesem Vorgang keinerlei physikalische Bedeutung bei; denn die Energieströmung bewirkt nirgends eine Änderung der vorhandenen Energie, vielmehr strömt in jeden Raum stets ebensoviel Energie hinein wie hinaus . . .".

Allerdings: Solange man nur die Energie ins Auge faßt, kann man keinen physikalischen Unterschied angeben zwischen den Fällen, wo einmal die Feldenergie ruhen würde, ein andermal die Feldenergie im „Kreise" strömt. Aber in der Impulsdichte des elektromagnetischen Feldes hat man eine physikalische Größe, die den Unterschied des physikalischen Sachverhaltes in jenen beiden Fällen eindeutig zu kennzeichnen vermag. Denn: Hätten wir keine Wechselwirkung des statischen elektrischen und des statischen magnetischen Feldes (würde die elektromagnetische Energie sich also nicht im „Kreise" bewegen), so wäre die Impulsdichte dort gleich Null (genau wie im Falle des statischen elektrischen Feldes für sich, bzw. des statischen magnetischen Feldes für sich: die Impulsdichte gleich Null ist). Stellen wir uns jedoch auf den Standpunkt der Aussage des Poyntingschen Satzes, nehmen wir also an, daß sich die Energie hier im „Kreise" bewegt, so ist die Impulsdichte nicht mehr gleich Null, sondern

$$= g = \frac{\mathfrak{S}}{c^2} = \frac{1}{4\pi \cdot c} \cdot [\mathfrak{E}\mathfrak{H}].$$

Der Nachweis des *Strömens* der Energie wird also dann geführt sein, wenn man zeigen kann, daß an Stellen eines von Null verschiedenen Poyntingschen Vektors eine von Null verschiedene Impulsdichte herrscht. Eine von Null verschiedene Impulsdichte halten wir nun für nachweisbar durch Zuhilfenahme von Lichtquanten als Sonden, die in Impuls- und Energieaustausch treten sollen mit dem Impuls und der Energie des Feldes, welcher Impuls- und Energieaustausch sich im allgemeinen Falle kundgeben würde in einer Farb- und Richtungsänderung des als Sonde benutzten Lichtquantes. Betrachten wir den experimentell relativ günstig

liegenden Fall, daß der Poyntingsche Vektor und die Fortpflanzungsrichtung des $h \cdot \nu$-Quantes entgegengesetzt gerichtet sind: Nimmt man noch

Fig. 1.

an, daß beim quellenfreien Energiestrom die Energie auch mit Lichtgeschwindigkeit strömt, so ist die in einer Sekunde auf das Lichtquant treffende Impulsstrahlung

$$= 2 \cdot c \cdot (g \cdot q), \quad \text{wo} \quad g = \frac{\mathfrak{S}}{c^2} = \frac{1}{4\pi c}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]$$

die Impulsdichte des Feldes ist und $q = q(\nu, \mathfrak{S})$ der im folgenden definierte „Wirkungsquerschnitt des Lichtquantes der Frequenz ν im quellenfreien Energiestrom S" ist. Nimmt man weiter an, daß die auf den „Wirkungsquerschnitt" des Lichtquantes auffallende Impulsstrahlung völlig reflektiert wird[1]) — durch diese Annahme ist der eingeführte Begriff „Wirkungsquerschnitt eines Lichtquantes" genau festgelegt —, so ist der „Druck", den das Lichtquant dabei erfährt:

$$= 2 \cdot [2 \cdot c \cdot g \cdot q] = \frac{q}{\pi} \cdot [\mathfrak{E}\mathfrak{H}],$$

da der „Druck" der auf die Zeiteinheit bezogenen Impulsänderung gleich ist. Ist ν die Frequenz beim Eintritt in die Energieströmung, so ist nach einer Zeit $\tau = \frac{d}{c}$ sec, wo d die Länge der durchsetzten homogenen Energieströmung S sei, die Frequenz ν' gegeben durch die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} \frac{h \cdot \nu'}{c} &= \frac{h \cdot \nu}{c} - \left(\frac{d}{c}\right) \cdot \frac{q}{\pi} \cdot |[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]|, \\ (\nu - \nu') &= \frac{d}{h} \cdot \frac{q(\nu, \mathfrak{S})}{\pi} \cdot |[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]|. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

[1]) Mit dieser Annahme soll natürlich keineswegs behauptet werden, daß überhaupt irgenein Teil des Lichtquantes (geschweige denn jeder Teil desselben) die auf ihn fallende Impulsstrahlung völlig reflektiert. Wahrscheinlich herrscht ein von Stelle zu Stelle (innerhalb des Lichtquantenkörpers) verschiedenes Reflexionsvermögen für die Impulsstrahlung, wenn überhaupt ein solches besteht. Aber es kann uns niemand hindern, die aus der Wirkung des ganzen Lichtquantes resultierende sekundliche Reflexion von Impulsstrahlung formal so darzustellen, als rühre sie allein her von einer 100%igen Reflexion an einer normal zur Poyntingschen Strömung S stehenden Fläche der Größe: $q = q(\nu, \mathfrak{S})$. Diese Ersatzgröße: $q = q(\nu, \mathfrak{S})$ ist es, die von uns mit dem Namen: „Wirkungsquerschnitt des Lichtquantes der Frequenz ν im quellenfreien Energiestrom S" belegt wurde.

Zahlenbeispiel: $d = 100\,\text{cm}$; $\mathfrak{E} = 10^5\,\text{Volt/cm}$; $\mathfrak{H} = 5 \cdot 10^4\,\text{Gauß}$; $\lambda = 2 \cdot 10^{-3}\,\text{cm}$ (kurzwelliges Ultrarot) entsprechend einem $\nu = 1{,}5 \cdot 10^{13}$ Hertz; ferner $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$; dann gilt nach Gleichung (1): $(\nu - \nu') = q \cdot [8 \cdot 10^{34}]$. Nehmen wir an, das Auflösungsvermögen des benutzten Gitters betrage 10^5, so wäre also ein $(\nu - \nu') = \nu \cdot 10^{-5}$ noch sicher nachweisbar. Das bedeutet aber zusammen mit der vorigen Gleichung, daß ein

$$q(\nu, \mathfrak{S}) = 2 \cdot 10^{-27}\,\text{cm}^2$$

noch sicher nachweisbar wäre.

Bei dem zum Nachweis des quellenfreien Poyntingschen Energiestromes eben vorgeschlagenen Experiment handelt es sich um einen Grenzfall des Zusammenstoßes von Lichtquanten, da die quellenfreie Energieströmung der Frequenz $\nu = 0$ entspricht. Bei positivem Ausfall des vorgeschlagenen Experiments hätte man also nicht nur einen experimentellen Nachweis der quellenfreien Poyntingschen Energieströmung erbracht, sondern gleichzeitig die prinzipielle Möglichkeit des Impuls- und Energieaustausches zwischen Lichtquanten dargetan.

Verglichen mit den von anderen Autoren diskutierten bzw. ausgeführten Experimenten zwecks Nachweises eines Impuls- und Energieaustausches zwischen Lichtquanten[1]) nimmt das hier vorgeschlagene Experiment in folgender Hinsicht eine Sonderstellung ein: bei den Experimenten der eben zitierten Autoren läßt man zwei möglichst intensive Lichtbündel ($\nu_1 \neq 0$ und $\nu_2 \neq 0$) sich kreuzen. Wenn man bisher keinen Effekt fand, so kann man dies natürlich darauf zurückführen, daß die in den Lichtströmen erreichte Anzahldichte von Lichtquanten nicht genügend groß war. Eine Hauptaufgabe und Schwierigkeit bei einer Fortsetzung dieser Arbeiten würde unter anderem darin liegen, die Anzahldichte von Quanten in den beiden sich kreuzenden Lichtströmen wesentlich zu erhöhen. Dagegen liegt bei dem hier vorgeschlagenen Experiment die Hauptaufgabe und Schwierigkeit ganz anders. Hier handelt es sich darum, ein möglichst hohes statisches elektrisches bzw. magnetisches Feld zu erzeugen. Es ist möglich, daß diese Aufgabe leichter zu lösen ist als jene. — Was die Beobachtung erfolgter Impuls- und Energieaustauschprozesse anbelangt, liegen meines Erachtens bei dem hier vorgeschlagenen Experiment die Verhältnisse wesentlich günstiger als bei jenen Experimenten. Denn bei ersterem handelt es sich um den Nachweis einer wahrscheinlich sehr kleinen Wellenänderung, welche jedoch für alle als Sonden benutzten

[1]) Z. B.: L. de Broglie, Ondes et Mouvements, Paris 1926, S. 96f. A. L. Hughes u. G. E. M. Jauncey, Phys. Rev. **36**, 773, 1930. A. K. Das, ebenda **37**, 94—95, 1931.

Lichtquanten gleich groß ist. Hierfür steht uns das außerordentlich große Auflösungsvermögen der Gitter zur Verfügung. Dagegen handelt es sich bei jenen Experimenten um den Nachweis einer wahrscheinlich sehr kleinen Zahl gestreuter Quanten sichtbaren Lichtes, für den sichere objektive Methoden wegen zu kleiner Intensität versagen und die Beobachtung mit dem Auge noch die meiste Aussicht auf Erfolg hat[1]).

Ein Nachweis von Impuls- und Energieaustauschprozessen zwischen Lichtquanten würde natürlich für das Prinzip der ungestörten Superposition bedeuten, daß es nur eine Näherung darstellt, allerdings eine sehr weitgehende. Man dürfte dann sagen: die in zwei sich kreuzenden Lichtströmen gewöhnlich erreichbare Anzahldichte von Quanten — sie betrug bei den Experimenten von Hughes und Jauncey ungefähr $6 \cdot 10^8$ Quanten pro Kubikzentimeter für jeden der beiden Lichtströme. Dies ist, verglichen mit der Atomzahl pro Kubikzentimeter bei einem festen Körper (bei Gold und Aluminium kommen auf 1 cm^3 ungefähr 10^{22} Atome), eine relativ kleine Zahl — ist zu klein, als daß bei der Kleinheit des „Wirkungsquerschnitts der Lichtquanten" tiefgreifende Wechselwirkungsprozesse zwischen ihnen stattfinden mit einer Häufigkeit, die hinreicht, um sie mit den bisherigen Hilfsmitteln wahrnehmen zu können. Das Prinzip der ungestörten Superposition dürfte dann also als Ausfluß reiner Wahrscheinlichkeit angesehen werden.

Nachtrag bei der Korrektur. In dem Artikel der Herren Gehrcke und Lau: „Multiplex-Interferenzspektroskop", Phys. ZS. **31**, 1930 heißt es auf S. 974: „... Zur Illustration des heute technisch Möglichen sei bemerkt, daß z. B. 20mal dickere Platten gestatten würden, Auflösungsvermögen von über 20 Millionen zu erreichen, wodurch ...". — Legen wir unserem oben angeführten Beispiel statt eines Auflösungsvermögens von 10^5 ein solches von $2 \cdot 10^7$ zugrunde, so ergibt sich, daß unter den angenommenen Versuchsbedingungen ein „Wirkungsquerschnitt des Lichtquants" von 10^{-29} cm^2 noch nachweisbar wäre.

Ich möchte ferner noch erwähnen: Wenn sich tatsächlich eine Farbänderung des als Sonde benutzten Lichtquants zeigen sollte, so liegt es nahe, den Vorgang der Umwandlung kurzwelliger Strahlung (z. B. ultraviolettes Licht, sichtbares Licht) in Wärmeenergie — im Falle der Absorption der Strahlung durch Materie (wie wir ihn besonders schön beobachten bei der Absorption durch eine berußte Fläche) — zu einem Teil zu deuten im Sinne des vorgeschlagenen Experiments, da ja im Innern der die Strahlung absorbierenden Materie Poyntingsche Energieströme von außerordentlicher Größe existieren.

---

[1]) In der Arbeit von A. L. Hughes u. G. E. M. Jauncey (Phys. Rev. **36**, 773, 1930) heißt es am Schluß wörtlich: „From this information, we have learned that the dark-adapted eye is the best instrument for making the observation in this experiment."

Absorptionsspektren komplexer Salze der Metalle Fe, Co, Ni, Pd, Pt.

(Beiträge zur Theorie der koordinativen Bindung I.)

Von **R. Samuel** in Aligarh (Br.-Indien).

Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1931.)

Eine durch die Einführung des ultravioletten Wasserstoffspektrums als Lichtquelle ermöglichte Vereinfachung der Absorptionsmessung an Flüssigkeiten und Lösungen wird angegeben. Die Absorptionsbanden von 21 komplexen Salzen werden teils neu bestimmt, teils wiederholt, genauer festgelegt und eine Anzahl bisher unbekannter Banden auch bei den bereits früher gemessenen Stoffen aufgefunden. Die Auswertung des Materials führt zu einigen Schlüssen über das Wesen der koordinativen Bindung.

Vorbemerkung.

Die folgende Arbeit ist die erste einer Reihe von Untersuchungen, in denen Material zum Studium des Problems der sogenannten Verbindungen zweiter Ordnung gesammelt werden soll. Die Theorien, die sich damit beschäftigen, die koordinative Bindung gleichfalls in den Kreis atomphysikalischer Betrachtungen einzubeziehen — wir nennen, von Varianten absehend, als hauptsächliche Vertreter Kossel[1]), Sidgwick[2]), und die Arbeiten von Lessheim, Meyer und Samuel[3]) — können zu einem vollen Erfolg vornehmlich deshalb nicht kommen, weil in der ungeheuer großen Klasse der komplexen Verbindungen physikalische Daten nur in sehr geringem Maße bekannt sind. Gut untersucht ist fast nur das magnetische Verhalten komplexer Salze. Da aber die magnetischen Eigenschaften dieser Stoffe beispielsweise von den beiden zuletzt genannten Theorien in annähernd gleicher Ungezwungenheit wiedergegeben werden können, so kann eine Entscheidung zwischen ihnen nur insofern getroffen werden, als sie es vermögen, dem chemischen Verhalten der Stoffe gerecht zu werden. Ein solches Urteil muß aber, da es sich vielfach nicht um quantitative physikalische Angaben handelt, notwendig teilweise subjektiv bleiben.

---

[1]) W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.

[2]) Vgl. N. V. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency, Oxford 1927.

[3]) H. Lessheim, Jul. Meyer u. R. Samuel, ZS. f. Phys. **43**, 199, 1927; ZS. f. anorg. Chem. **165**, 253, 1927.

Wir haben als Ausgangspunkt für die Sammlung neuer Daten zunächst die Absorptionsspektren gewählt. Da in älteren Arbeiten[1]) häufig zum Teil eine nur qualitative Methode benutzt, zum Teil nur das sichtbare Spektrum berücksichtigt wurde, hielten wir es für richtiger, unter Einschluß einiger bereits bekannter Spektren, mit einer systematischen Messung möglichst zahlreicher Stoffe zu beginnen. In der Tat konnten auch bei den bereits früher untersuchten Salzen eine Reihe bisher unbekannter Banden nachgewiesen werden.

I. Experimentelles.

Wir definieren in dieser Arbeit den Absorptionskoeffizienten k durch die Formel

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-kcd}.$$

Darin bezeichnet wie üblich I_0 die auffallende, I die durchgelassene Lichtintensität, c die Konzentration und d die Schichtdicke der Lösung. Trägt man die Werte von k als Funktion der Wellenlänge auf, so erhält man die Absorptionskurve der Substanz, die wir, wie genaue Untersuchungen und Vergleiche an Flüssigkeiten und Dämpfen gezeigt haben, als die Enveloppe des Bandenspektrums des betreffenden Stoffes ansehen dürfen, das in Lösungen nicht mehr aufgelöst werden kann.

Wir haben versucht, zur Messung von k eine Methode zu entwickeln, die die Einfachheit der *Hartley-Baly*-Methode mit der Exaktheit der Schäfer-Scheibeschen Methode vereinigt. Von den drei Bestimmungsgrößen für k sind c und d ohne weiteres und praktisch mit beliebiger Genauigkeit gegeben. Schwierigkeiten macht nur das Verhältnis I_0/I. Es war daher klar, daß vornehmlich hier die Möglichkeit zu einer Verbesserung vorlag. Die Quecksilberbogenlampe hat nicht allzuviel Linien und gestattet daher, nur verhältnismäßig wenig Meßpunkte für k festzulegen. Der von Henri bevorzugte kondensierte Funke ist nicht konstant genug und außerdem nicht sehr bequem zu benutzen. Der Eisenbogen, der gleichfalls vielfach angewandt wird, ist wiederum nicht konstant, und außerdem bereitet seine Struktur nicht unerhebliche Schwierigkeiten bei der Auswertung der Platten. Dagegen waren in der letzten Zeit eine Reihe von Arbeiten erschienen, die Vorschriften für Entladungsröhren enthielten, durch die das ultraviolette, kontinuierliche Wasserstoffspektrum für die Praxis benutzbar

[1]) Literaturzusammenstellung: vgl. d. Artikel von H. Ley, Handb. d. Phys. XXI.

wurde. Es schien möglich, mit Hilfe dieser für dergleichen Zwecke bisher noch nicht erprobten Lichtquelle eine wesentliche Vereinfachung und Verbesserung der Methode zu erzielen.

Es wurde von Anfang an ein von Lau in der Reichsanstalt ausgebildetes Rohr benutzt, dessen Konstruktion inzwischen publiziert ist[1]). In den $1^1/_2$ Jahren, die seit den Anfängen unserer Versuche verflossen sind, ist von Lau noch eine neuere Konstruktion entwickelt worden, die demnächst beschrieben werden soll. Auch dieses lichtstärkere Entladungsrohr wurde gelegentlich für Absorptionsmessungen erprobt, doch wurden die in dieser Arbeit ausgewerteten Messungen noch fast alle mit der älteren, lichtschwächeren Konstruktion ausgeführt. Zum Betrieb wurde ein älterer Röntgentransformator so umgeschaltet, daß er etwa 3500 Volt und 40 mA lieferte. Bei ausgedehnten Vorversuchen ergab sich, daß die Röhre ein Spektrum gab, das streng kontinuierlich zum Ultravioletten abfiel und vermutlich auch noch jenseits der Durchlässigkeitsgrenze des Quarz mit erheblicher Intensität auftritt. Dieses Spektrum war praktisch vollkommen konstant, selbst Aufnahmen, die in Zwischenräumen von mehreren Tagen mit gleicher Belichtungszeit auf der gleichen Platte aufgenommen waren, zeigten keine nennenswerten Unterschiede der Schwärzung.

So war es nun leicht möglich, eine einfache und doch exakte Methode der Absorptionsmessung zu entwickeln. Als Spektrograph wurde ein großer Quarzspektrograph der Firma C. Leiss (Modell C) benutzt. In der optischen Achse des Spektrographen waren außer Verschluß und Blenden eine Absorptionskuvette, ein Quarzkondensor und die Wasserstoffentladungsröhre angeordnet. Der Kondensor entwarf ein Bild der Lichtquelle auf dem Spalt, die Kuvette stand dazwischen. Es wurden wie üblich je zwei Aufnahmen gemacht, bei der einen war die Kuvette mit der Lösung, bei der anderen mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt. Die Belichtungszeit war, je nach dem Spektralgebiet, für die Absorptionsaufnahme 1 oder 4 Minuten, für die Vergleichsaufnahme 6 oder 24 Sekunden. Die Wellenlänge, bei der die Schwärzung beider Aufnahmen gleich stark ist, kann bei einiger Übung leicht im Kontinuum aufgefunden werden. Für sie ist, wie sofort zu sehen, da die Belichtungszeiten sich wie 10 : 1 verhalten, k gleich dem reziproken Wert des Produktes von Konzentration und Schichtdicke der Lösung. Um die verschiedenen Meßpunkte für die Kurve zu erhalten, wurden c und d variiert. Es wurde eine Metallkuvette mit Quarzfenstern benutzt, bei der die Schichtdicke zwischen 1 und 10 mm verändert

[1]) E. Lau, ZS. f. Instrkde. **48**, 284, 1928. — International Illumination Kongress, Contribution on General Subjekts.

und auf $^1/_{10}$ mm genau abgelesen werden konnte. Im sichtbaren Gebiet wurde eine gasgefüllte elektrische Glühlampe, für das ultraviolette Gebiet wurden meist Agfa-Ultrarapid, für das Sichtbare Agfa-Andresaplatten benutzt.

Durch Vorversuche und die Nachmessung der Absorptionskurve des häufig durchgemessenen Kaliumchromats konnte die Brauchbarkeit der Anordnung festgestellt werden; ferner auch, daß innerhalb der Fehlergrenzen bei den Belichtungsverhältnissen von 10 : 1 die Schwarzschildsche Konstante nahezu gleich 1 gesetzt werden konnte.

Die hier beschriebene Methode zur Absorptionsmessung nimmt eine Mittelstellung zwischen den Methoden von K. Schäfer-Scheibe und Henri ein. Wie bei der Henrischen Methode, werden Absorptions- und Vergleichsspektren nacheinander aufgenommen, so daß der optische Aufbau für die gleichzeitigen Aufnahmen fortfällt. Wie nach der Methode von Schäfer-Scheibe werden die einzelnen Meßpunkte für k nicht durch Variation des Verhältnisses der Belichtungszeit, sondern durch Änderung der Schichtdicke und Konzentration festgelegt. Dagegen wird der rotierende Sektor wieder durch die geringere Belichtungszeit des Vergleichsspektrums ersetzt. Die Abschwächung des zweiten Spektrums, d. h. also das Verhältnis I_0/I, wird hierdurch genau festgelegt. Es sind somit alle Bestimmungsstücke für k genau meßbar, die Methode liefert eine quantitative und exakte Kurve für k. Sowohl die verhältnismäßig große Dispersion des Spektrographen wie auch die Einführung des streng konstanten und nicht strukturierten Wasserstoffspektrums haben die Meßgenauigkeit stark vergrößert. Diese hängt natürlich auch von der Dispersion ab und ist im ultravioletten Teil des Spektrums größer als im sichtbaren (eine Reihe von Aufnahmen sollen nun hier in Aligarh für das sichtbare Gebiet mit einem Glasspektrographen großer Dispersion wiederholt werden). Die Fehlergrenze dürfte durchschnittlich 5% betragen. Sie ist also nicht so klein, wie bei den mit der Photozelle arbeitenden Methoden, wo sie etwa 1% ausmachen dürfte. Nicht für die einzelnen Meßpunkte, wohl aber für den gesamten Verlauf der k-Kurve scheint uns die hier beschriebene Anordnung trotzdem der photoelektrischen Methode mindestens gleichwertig zu sein, da sie nicht auf die verhältnismäßig wenigen Hg-Linien angewiesen ist und die vielfache Anzahl von Meßpunkten für die Kurve festzulegen gestattet. Ihr besonderer Vorteil ist wohl ihre große Einfachheit. Sie ist genau so leicht zu handhaben, wie die lediglich qualitative *Hartley-Baly*-Methode, und verlangt nur, daß zu jedem Spektrum noch ein Vergleichsspektrum aufgenommen wird.

Es sei noch einiges über *die Präparate* angeführt. Im ganzen wurden 21 Salze gemessen, ferner noch verschiedene Lösungsmittel bei einigen angewandt. Die meisten der Salze stammten aus der reichhaltigen Sammlung von Komplexen der anorganischen Abteilung im Chemischen Institut der Breslauer Universität und wurden von Prof. Jul. Meyer freundlichst zur Verfügung gestellt. Einige wurden auch von verschiedenen Firmen bezogen. Sie wurden in üblicher Weise durch Umkristallisieren gereinigt; über alle diese Präparate ist nichts besonderes zu bemerken, soweit es sich um stabile Verbindungen handelt. Hervorzuheben sind nur einige Körper, die instabil sind und daher etwas schwieriger zu behandeln waren.

Zuerst sei hier das *Dichlorotetraminkobaltichlorid*, $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, genannt. Dieses tritt in zwei isomeren Formen auf, einer violetten und einer grünen. Sie unterscheiden sich dadurch, daß die beiden im Komplex gebundenen, nicht ionogenen Chloratome einmal in Cis- und einmal in Transstellung stehen. Es zeigte sich, daß die grüne Form unter dem Einfluß der ultravioletten Belichtung sich momentan in die violette Form umwandelt, so daß Absorptionsaufnahmen unmöglich waren. Wurde an Stelle des Dichlorosalzes das Dibromosalz benutzt, so dauerte die Umwandlung einige Sekunden, so daß eine Messung gleichfalls noch nicht möglich war. Nun hatten bereits die ersten Messungen ergeben, daß es für die *k*-Kurve fast gänzlich ohne Bedeutung war, ob in dem Salz Ammoniak als Ligand gebunden war, oder ob je zwei NH_3-Moleküle durch ein Molekül Äthylendiamin, $\begin{matrix} NH_2—CH_2 \\ | \\ NH_2—CH_2 \end{matrix}$, ersetzt waren. Es wurde daher das entsprechende Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid benutzt. Bei ihm betrug die Umwandlungszeit 2 bis 3 Minuten. Die Messungen wurden daher mit diesem Salze vorgenommen, und zwar so, daß die Lösung nach je zwei Aufnahmen gewechselt wurde.

Besondere Mühe machten *die Salze des zweiwertigen Kobalts*. In den Hauptvalenzverbindungen tritt das Kobalt fast ausschließlich in der zweiwertigen Stufe auf. Nur wenn der negative Partner die stärkste Elektronenaffinität besitzt, geht es in die dreiwertige Stufe über. Bisher sind lediglich das $Co(OH)_3$ und neuerdings durch Ruff das CoF_3 bekannt. In den komplexen Verbindungen verhält es sich aber genau umgekehrt. Die Verbindungen der dreiwertigen Stufe sind stabil, die der zweiwertigen instabil. Diese merkwürdige Umkehrung der Verbindungsverhältnisse ist mit Rücksicht auf die Elektronenkonfiguration des Co von besonderem Interesse, so daß es sehr wünschenswert schien, gerade auch diese instabilen Stoffe durch-

zumessen. Zuerst wurde die Darstellung des Kobaltohexammindichlorids, $[Co(NH_3)_6]Cl_2$, versucht. Nachdem verschiedene Bemühungen ergebnislos geblieben waren, gelang es, eine Messung in der Weise durchzuführen, daß das Salz in der Absorptionskuvette selbst hergestellt wurde. Diese wurde auf ihre größte Schichtdicke eingestellt und mit einer wässerigen Lösung von Ammoniak vollkommen gefüllt, so daß der Luftsauerstoff völlig aus ihr verdrängt war. Dann wurde mit einer Pipette eine bestimmte Menge einer $CoCl_2$-Lösung auf den Boden der Kuvette gebracht. Hier bildete sich das Salz mit einem schönen, rosafarbenen Farbton aus. An der Oberfläche der Kuvette oxydierte es sich zu einem Gemisch von Hydroxyden und Trichloriden des dreiwertigen Kobalts, die durch ihre braungelbliche Farbe kenntlich waren. Bei Verringerung der Schichtdicke wurden diese aus der Kuvette verdrängt, während in ihr, da der Luftsauerstoff ausgeschlossen war, das zweiwertige Salz existenzfähig blieb. Die Konzentration des Salzes konnte durch die Wahl der Ammoniak- und $CoCl_2$-Lösung einigermaßen vorher bestimmt werden und wurde nach der Messung durch Analysen festgestellt. Die Metallteile der Kuvette waren durch einen Überzug von Collodium oder Paraffinöl geschützt.

Das Hexaminkobaltochlorid war also immerhin noch nach der üblichen Vorschrift herstellbar, bedurfte nur einiger Vorsichtsmaßregeln, um die Oxydation auszuschalten. Sehr viel komplizierter lagen die Dinge bei dem entsprechenden Hexacyanid des zweiwertigen Kobalt, $K_4[Co(CN)_6]$. Es wurde zunächst versucht, das Salz nach der in der Literatur angegebenen Vorschrift (siehe Gmelin-Kraut) herzustellen und danach eine Lösung davon anzusetzen. Dieser Weg führte nicht zum Ziel, da das Salz sich im Lösungsmittel sowohl durch Hydrolyse wie durch Temperatureinfluß zersetzte, oder sich unter dem Einfluß des Sauerstoffs zur dreiwertigen Stufe oxydierte. Darauf wurde versucht, die Stammlösung selbst zu benutzen, unter Ausschaltung des Umwegs des Auskristallisierens und der Herstellung einer neuen Lösung. Das mißlang ebenso wie die Herstellung in der Kuvette selbst. Nach der genannten Vorschrift bildet sich das Salz zwar aus einer Lösung von $CoCl_2$ und KCN, ist aber selbst bei tieferen Temperaturen nur kurze Zeit stabil, um dann in das Cyanid der dreiwertigen Stufe überzugehen. Es gelang auch mit den verschiedenartigsten Hilfsmitteln nicht, die Lösung zu stabilisieren. Endlich wurde ein in der Literatur noch nicht beschriebenes Herstellungsverfahren aufgefunden, das zum Ziele führte. Versetzt man nämlich die Lösung des $CoCl_2$ mit Kalilauge, so bildet sich in bekannter Weise ein Niederschlag des $Co(OH)_2$, der mit blaugrüner Farbe in dichten Flocken ausfällt. Dieser Niederschlag wurde nun an Stelle

des bisher stets verwandten Kobaltchlorürs als Ausgangsmaterial benutzt. Fügt man ihm eine stark konzentrierte Lösung von KCN in der Kältemischung bei, so bildet sich das Hexacyanid des zweiwertigen Kobalts ohne weiteres in einer rotgefärbten Lösung. Diese war auch bei gewöhnlicher Temperatur etwa eine halbe Stunde lang stabil und konnte zur Messung benutzt werden. Die Bestimmung der Konzentration erfolgte wieder nachträglich durch Analyse.

Dieses neue Herstellungsverfahren, das auch eine gute Ausbeute liefert, ist nicht ohne theoretisches Interesse. Der Unterschied der beiden Ausgangsmaterialien $CoCl_2$ und $Co(OH)_2$ besteht darin, daß sich das Chlorür im Wasser löst, das Hydroxyd nicht. Offenbar sind die OH-Gruppen weniger polar an das Metall gebunden als die Chloratome. Es können nun augenscheinlich zwei Faktoren als Ursache dieser merkwürdigen Tatsache in Frage kommen, ein mehr chemischer und ein physikalischer. Entweder ist der Grund für die leichtere und stabilere Bindung in der geringeren Polarität der Bindung selbst zu suchen, so daß es chemische Gründe wären. Man kann aber auch annehmen, daß die große Grenzschicht des flockigen Niederschlags die Bildung des Komplexes erleichtert. Gegen die letztere Annahme spricht, daß ein Brei aus fein zermahlenem $CoCl_2$ und wenig Wasser mit KCN in der Kältemischung lediglich $Co(CN)_2$ ergab, während einzelne unpolar gebundene Co-Salze auch ohne Umwandlung in $Co(OH)_2$ — allerdings nur für kurze Zeit — das Komplexsalz des zweiwertigen Co lieferten. Eine Aufklärung des merkwürdigen Tatbestandes durch eine chemische Untersuchung wäre recht wünschenswert.

II. Experimentelle Ergebnisse.

Die experimentellen Ergebnisse sind in den Fig. 1 bis 23 zusammengefaßt. In ihnen ist die Kurve des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Um den Vergleich der verschiedenen Stoffe miteinander zu erleichtern, ordnen wir die Salze in verschiedenen Reihen an, und zwar in der Art, daß sie spätere theoretische Folgerungen erleichtern.

Reihe 1. Die erste dieser Reihen besteht nur aus zwei Stoffen, dem Hexamin-Kobaltichlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, und dem Triäthylendiamin-kobaltichlorid, $[Co\,en_3]Cl_3$. Das Äthylendiamin[1]) besitzt zwei Koordinations-

[1]) Abgekürzt en geschrieben.

stellen, die beiden Salze unterscheiden sich also dadurch, daß in den Ammoniakmolekülen des einen je ein Wasserstoffatom durch die Gruppe CH_2 ersetzt ist. Die beiden Spektren — Fig. 1 und 2 — zeigen eine weitgehende Ähnlichkeit. Jedes von ihnen besteht aus zwei Bandengruppen, an die sich dann der kontinuierliche Anstieg ins Ultraviolette anschließt. Erheblichere Unterschiede finden sich nur in der Intensität, d. h. in der Größe der log k-Werte der entsprechenden Absorptionsstreifen. Mit diesen Intensitätsunterschieden ändert sich hier und auch in späteren Kurven zuweilen auch das Aussehen der Kurven stark. Denn wenn zwei Maxima sich überlagern, so kann eine Veränderung der relativen Intensität natürlich eine vollständig anders aussehende Enveloppe erzeugen, obwohl beide Maxima stets bei der gleichen Wellenlänge liegen. Das wird später, bei den anderen Reihen, vornehmlich auch für die Kurventeile wichtig sein, die sich dem kontinuierlichen Anstieg überlagern. Dagegen bleibt die spektrale Lage der Maxima und Nebenmaxima, ungeachtet der Intensitätsunterschiede, ziemlich konstant.

In Tabelle 1 sind die Maxima und Nebenmaxima zahlenmäßig zusammengestellt. Die wagerechten Striche trennen die einzelnen Bandengruppen, die ausgesprochenen Maxima sind durch Fettdruck kenntlich gemacht. Die Nebenmaxima sind an Hand der — meist mehr Einzelheiten zeigenden — Originalkurve aus der Lage der Wendepunkte und dem Verlauf der Kurve extrapoliert. Diese Extrapolation ist natürlich weniger sicher. Gelegentlich sind auch dort, wo der weitere Anstieg der Kurve sich in konkaver Weise fortsetzt, die Wendepunkte selbst eingesetzt, da der konkave Anstieg auf ein Nebenmaximum an der Stelle des Wendepunktes hinweist.

Der zahlenmäßige Vergleich ergibt, daß die spektrale Lage der Maxima und Nebenmaxima für die beiden betrachteten Salze weitgehend identisch ist. Wir machen noch auf die charakteristische Form der bei 515 mμ liegenden Bande aufmerksam, wie sie das $[Co\,en_3]Cl_3$ in besonders ausgeprägter Form zeigt. Von langen Wellen her erfolgt zunächst ein Anstieg bis zu einem deutlichen Nebenmaximum bei 530. Ihm überlagert sich das Hauptmaximum bei 515. Dann folgt ein flacher Abstieg, der deutlich bei 432 mμ zu einem zweiten Maximum führt. Wir haben es hier offenbar mit einem Bandentriplett zu tun. Die Selbständigkeit des Maximums bei 432 mμ ist aus der Kurve des en-Salzes, die des Maximums bei 530 mμ aus der des Hexamminsalzes ersichtlich. Wir werden diese charakteristische Form später wiederfinden und zur Identifizierung dieser Bande bzw. dieses Bandensystems benutzen.

Reihe 2. Bei der zweiten Versuchsreihe gehen wir wieder vom Hexamminsalz aus und ersetzen allmählich die Ammoniakmoleküle durch den Säurerest NO_2. Zum Vergleich fügen wir noch die Kurve des Nitroprussidnatriumsalzes des dreiwertigen Eisens hinzu. So erhalten wir folgende Verbindungen:

$[Co^{III}(NH_3)_6]Cl_3$,
$[Co^{III}(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$,
$[Co^{III}(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$,
$[Co^{III}(NH_3)_3(NO_2)_3]$,

— — — — — — — — —

$Na_3[Co^{III}(NO_2)_6]$,

— — — — — — — — —

$Na_2[Fe^{III}(CN)_5NO]$.

Da der Rest der salpetrigen Säure selbst ein geladener Ligand ist, so werden bei der sukzessiven Einlagerung immer weniger der Hauptvalenzen des Kobalts außerhalb des Komplexes abgesättigt. Die Salze enthalten immer weniger ionogen gebundene Chlorionen, beim Triamminsalz ist ihre Zahl auf Null herabgegangen. Dafür treten dann bei weiterer Vergrößerung der Zahl der geladenen Liganden ionogen gebundene positive Ionen außerhalb des Komplexes auf. Jedoch sind weder die freien Chlorionen noch die freien Metallionen für uns von Belang. Die Absorptionsstreifen des Chlorions liegen jenseits der Durchlässigkeitsgrenze der Quarzapparatur; die positiven Ionen bilden von Außenelektronen gänzlich befreite Atomrümpfe, deren Eigenabsorption erst recht erst bei sehr viel kürzeren Wellen liegen kann. In Tabelle 2 sind wieder die aus den Kurven abzulesenden Zahlen zusammengefaßt. Die Kurven sind in den Fig. 1 und 3 bis 7 angegeben.

Wir finden zunächst bei allen diesen Stoffen die beiden Bandensysteme wieder, die bereits beim Hexamminsalz gefunden waren und die dort bei 515 und 349 mμ lagen. Bei den meisten treten diese Maxima und auch die mit ihnen verbundenen Nebenmaxima deutlich zutage. Der Hinzutritt weiterer Banden verwischt sie etwas durch Überlagerung, aber eigentlich nur bei dem Dinitro- und Hexanitrosalz. Die Lage dieser beiden Hauptmaxima bleibt einigermaßen konstant. Das eine schwankt zwischen 345 und 358 mμ, das andere zwischen 521 und 494 mμ. Die Differenz der beiden letztgenannten Werte ist an sich schon beträchtlich, doch möchten wir in Anbetracht der relativ geringeren Dispersion des Quarzspektrographen in dieser Gegend des Spektrums noch keine Schlußfolgerungen ziehen, ehe wir nicht eine Nachmessung mit einem leistungsfähigen Glasspektrographen vornehmen können.

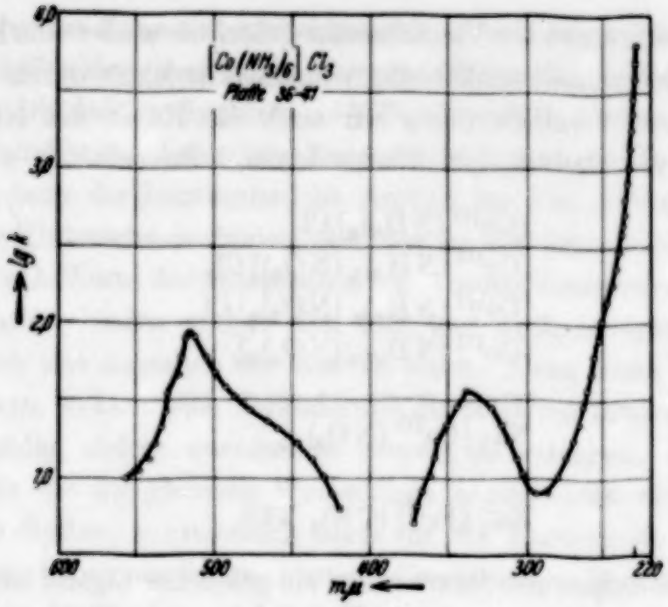


Fig. 1.

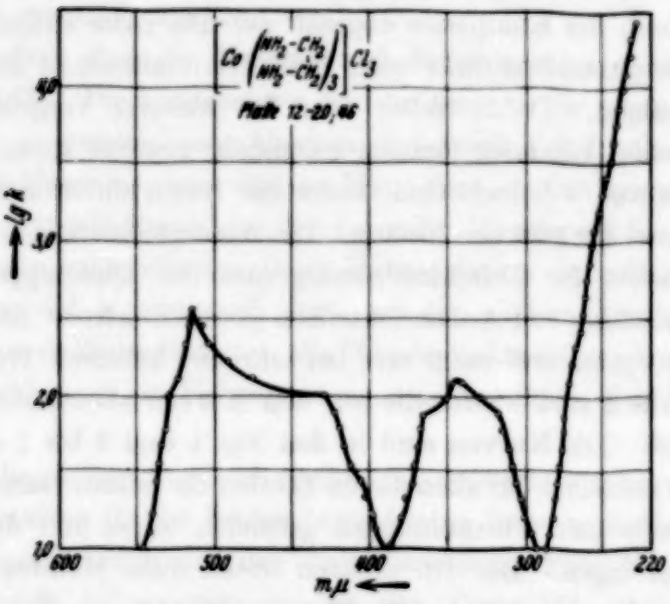


Fig. 2.

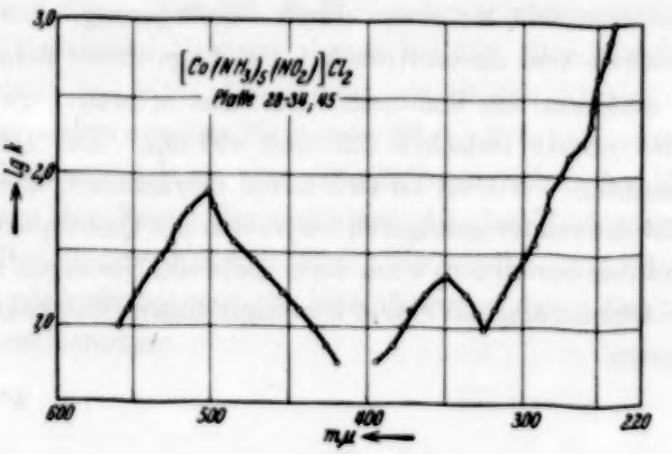


Fig. 3.

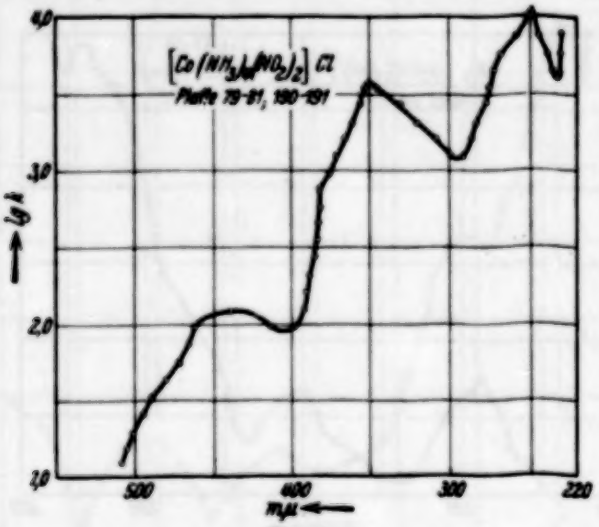


Fig. 4.

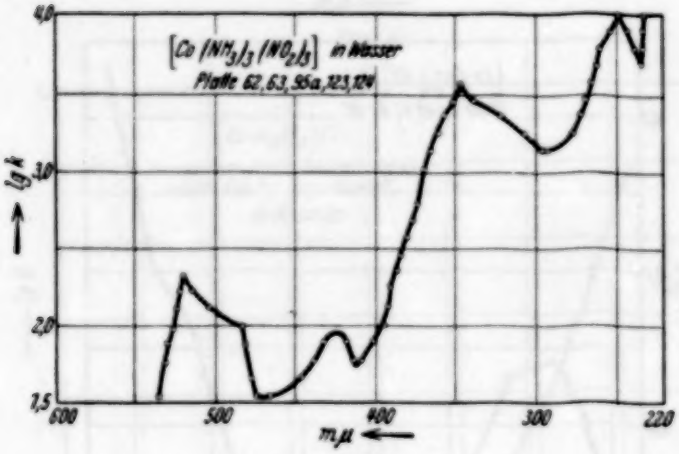


Fig. 5.

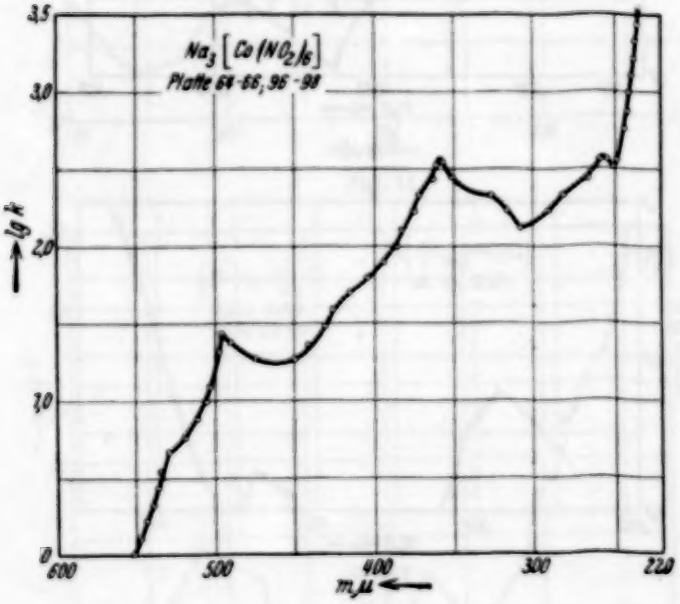


Fig. 6.

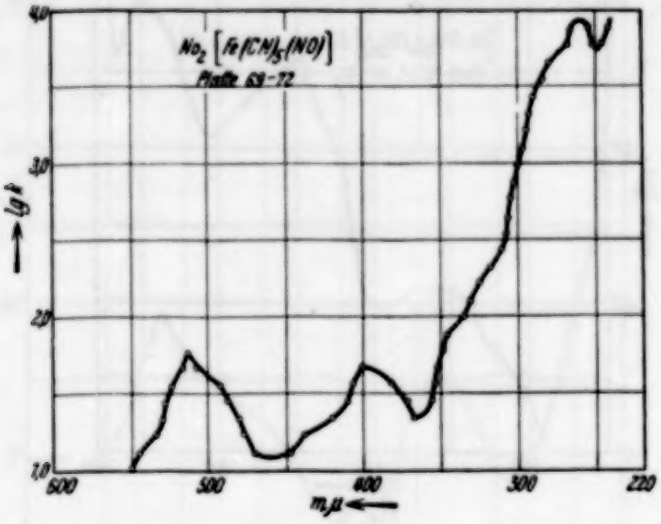


Fig. 7.

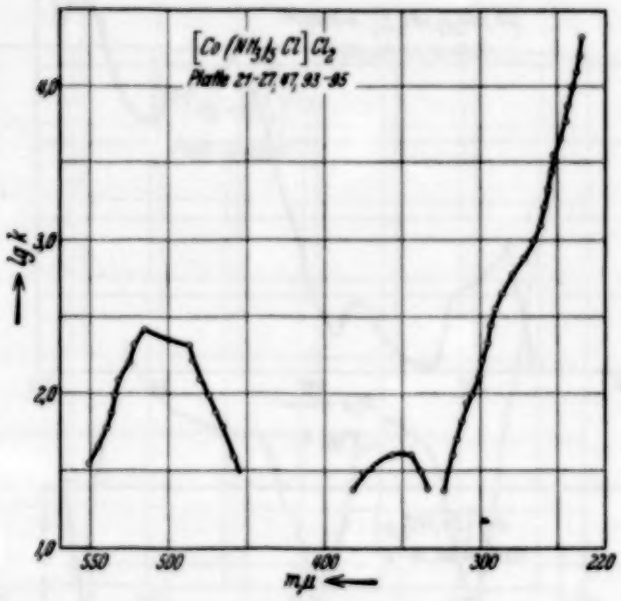


Fig. 8.

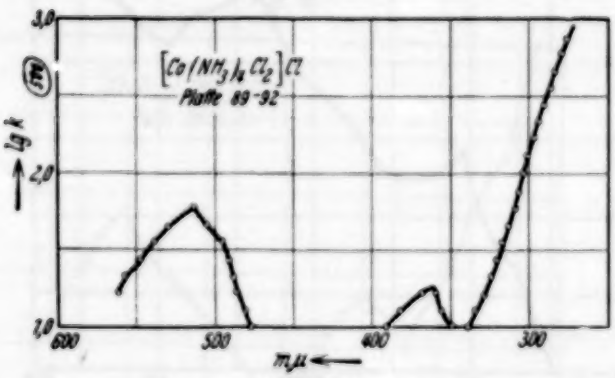


Fig. 9.

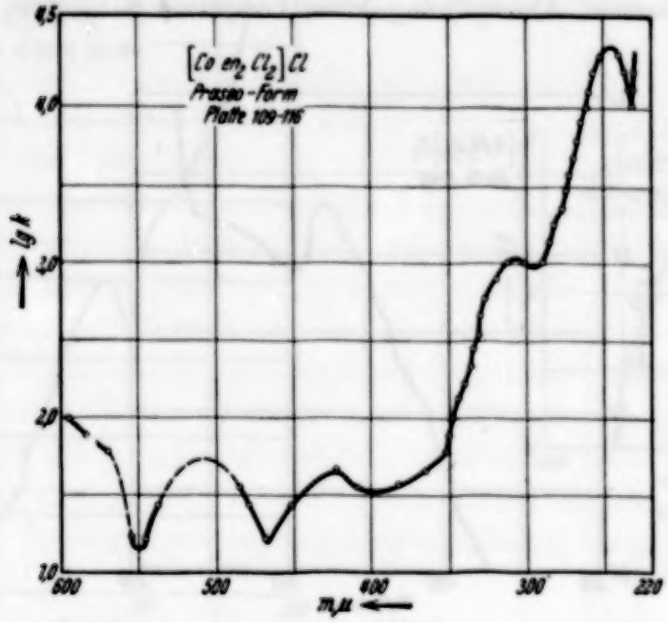


Fig. 10.

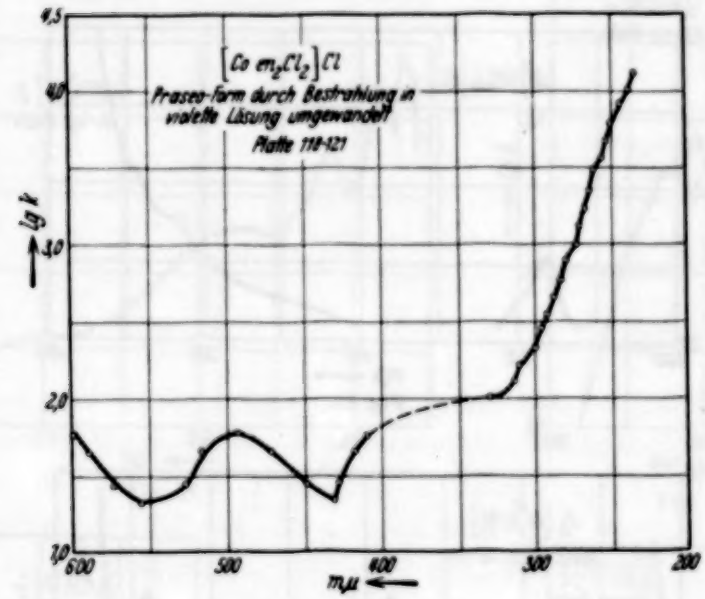


Fig. 11.

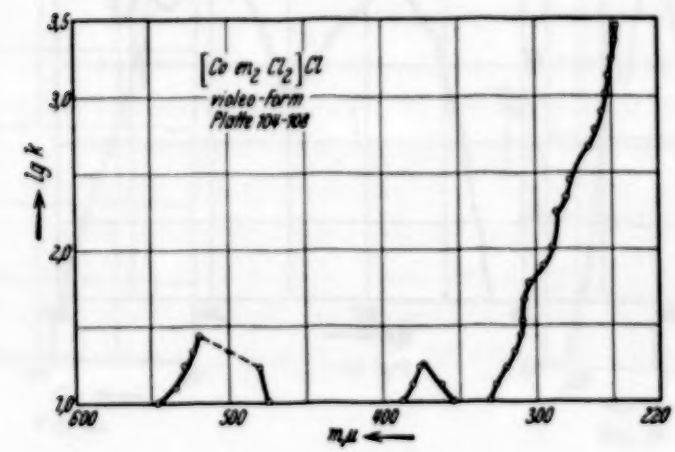


Fig. 12.

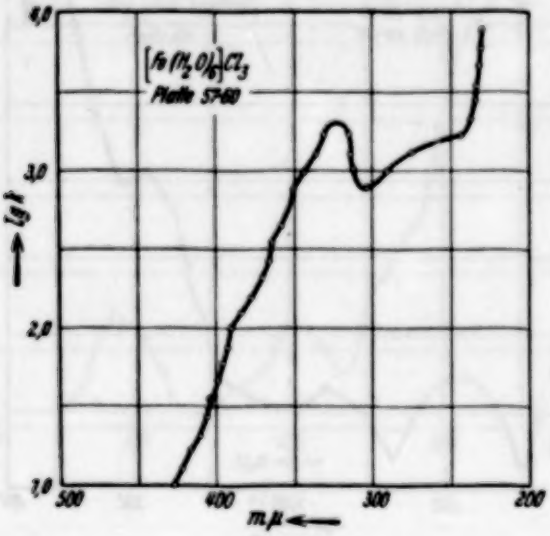


Fig. 13.

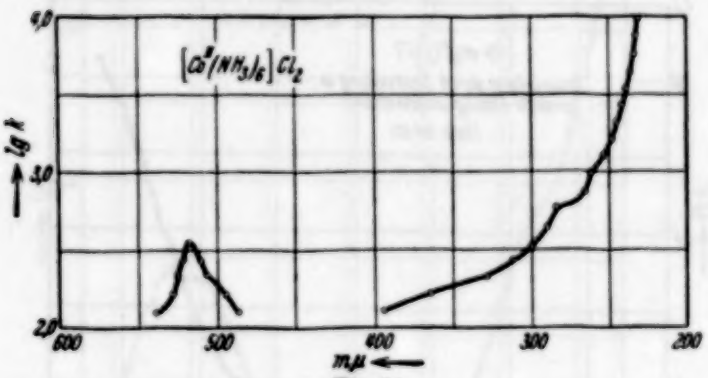


Fig. 14.

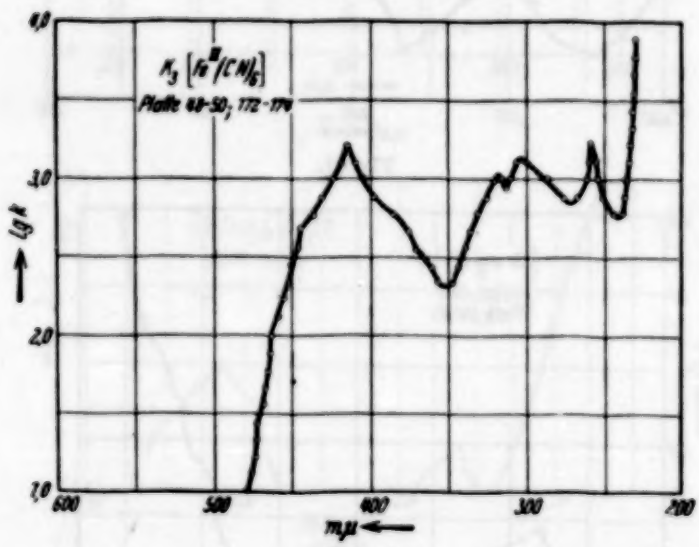


Fig. 15.

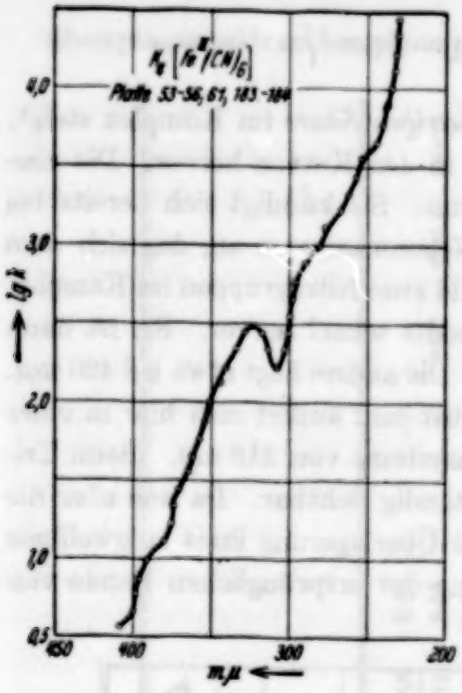


Fig. 16.

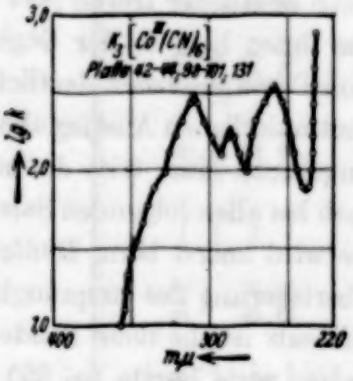


Fig. 17.

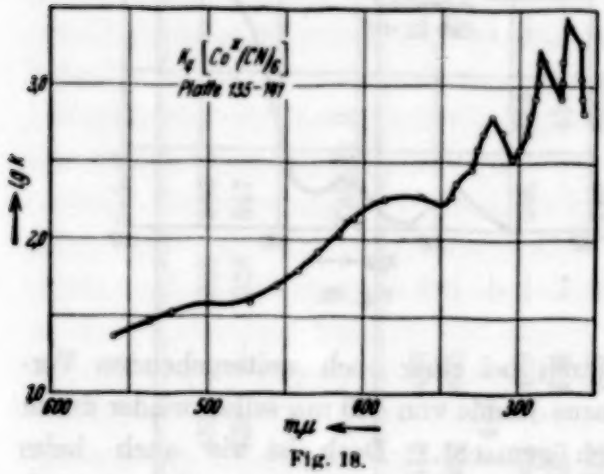


Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 21.

Je mehr die Zahl der Reste der *salpetrigen Säure* im Komplex steigt, desto deutlicher treten *zwei neue Banden* in den Kurven hervor. Die eine von ihnen liegt in der Gegend von 250 mμ. Sie kündigt sich bereits bei dem Pentamminsalz deutlich durch ein Nebenmaximum an, das sich dem kontinuierlichen Anstieg überlagert. Sobald zwei Nitrogruppen im Komplex eingelagert sind, tritt die neue Bande bereits scharf hervor. Sie ist dann auch bei allen folgenden Salzen zu finden. Die andere liegt etwa bei 420 mμ. Sie wird zuerst beim Dinitrosalz bemerkbar und äußert sich hier in einer Überlagerung des ursprünglichen Bandensystems von 515 mμ. Beim Trinitrosalz ist die neue Bande bereits selbständig sichtbar. Da nun aber die andere neue Bande bei 250 mμ durch die Überlagerung ihres langwelligen Ausläufers eine große Intensitätssteigerung der ursprünglichen Bande von

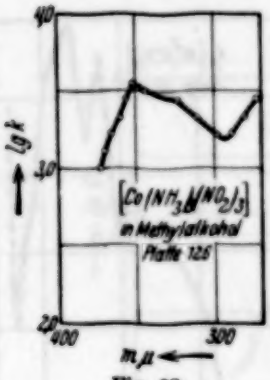


Fig. 22.

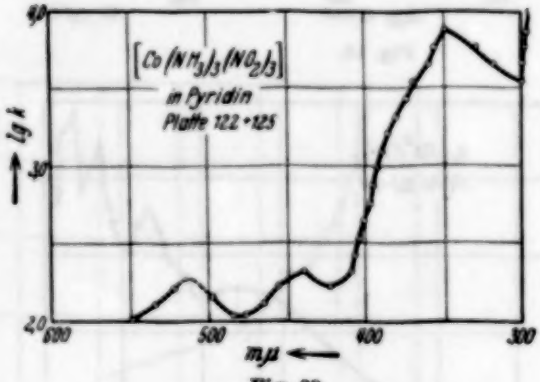


Fig. 23.

345 mμ bewirkt, so wird hierdurch bei einer noch weitergehenden Vermehrung der Nitrogruppen die neue Bande von 420 mμ selbst wieder durch diese überlagert und undeutlich gemacht. Doch ist sie auch beim $Na_3[Co(NO_2)_6]$ als Nebenmaximum noch deutlich feststellbar. Auch beim Prussidnatrium finden wir diese vier Bandensysteme neben einigen anderen, die uns erst später beschäftigen werden, teils als Maxima, teils als deutliche Nebenmaxima, wieder vor.

Reihe 3. Die Stoffe der Versuchsreihe 3 erhalten wir aus dem Hexamminsalz dadurch, daß wir die Ammoniakmoleküle allmählich durch Chlorionen ersetzen. Durch die Einlagerung geladener Liganden werden die Hauptvalenzen des Co wiederum zum Teil innerhalb des Komplexes abgesättigt, so daß die Zahl der ionogen gebundenen Chloratome ebenso wie bei der Versuchsreihe 2 allmählich abnimmt. Von den zu dieser Reihe gehörigen sechs Stoffen waren nur drei der optischen Messung zugänglich. Wir fügen außerdem an dieser Stelle die Dichloroäthylendiaminsalze hinzu, von denen

Tabelle 1.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	530	**515**	455	—	358	**349**
$[Co\,en_3]Cl_3$	530	**515**	**482**	—	358	**347**

Tabelle 2.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	530	**515**	455	—			—	358	**349**		—				
$[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ . .	525	**502**	455	—			—	381	**345**		—	287	259	247	
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ . . .	490	**445**		—			—	375	**349**		—	268	**251**	(245?)	
$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ . . .	527	**521**	489	—	448	**424**	—	368	**345**		—		273	**246**	
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	(540?)	530	**494**	—		424	—	367	**358**	326	—		281	**257**	
$Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ . . .		**512**	493	—	448	400	—	345	315	296	—	282	276	**249**	
											CN-Banden				

Tabelle 3.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$			—	530	**515**	455	—		—	358	**349**	—					
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$			—	525	**516**	487	—		—		**345**	—	312	—	295	280	245
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$			—	545	**512**	492	—		—		360	—		—	300	(283)	—
$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ violeo-Form .			—	...	**545**	.....	—		—	.....		—	308	—	282	270	246
$Co\,en_2Cl_2$ praseo-Form . .	**595**	510	—	(**530** bis **485**)			—	**424**	—		330	—	**308**	—	278	270	**246**

wir bereits oben gesprochen haben und die wir der Isomerieerscheinungen wegen mit in Betracht gezogen haben. In Tabelle 3 werden wieder die Bandenmaxima zahlenmäßig zusammengestellt. Die dazugehörigen Figuren sind 1 und 8 bis 12.

Betrachten wir zunächst die drei Kurven der Isomeren. Es zeigt sich, daß die Praseoform und die Violeoform, von Intensitätsunterschieden abgesehen, im ultravioletten Teil der Kurve starke Übereinstimmungen zeigen. Zwar treten die Banden bei 308 mμ und bei 246 mμ beim Praseosalz deutlicher hervor, jedoch sind sie auch beim Violeosalz im kontinuierlichen Anstieg durchaus bemerkbar. Groß ist der Unterschied der beiden Kurven jedoch im sichtbaren Gebiet. Hier scheint beim grünen Salze eine starke Verschiebung in der Richtung zu längeren Wellen stattgefunden zu haben und daraus erklärt sich natürlich auch der Farbunterschied der beiden Stoffe. Wie schon oben geschildert, wandelt sich das Praseosalz unter dem Einfluß der Belichtung spontan in einen rotviolett gefärbten Stoff um. Die Kurve des Extinktionskoeffizienten dieses Stoffes (Fig. 11) zeigt eine fast vollkommene Parallelität mit der des ursprünglichen Violeosalzes. Wir können daraus die Tatsache entnehmen, daß unter dem Einfluß der Bestrahlung kein Zerfall der Praseoform mit nachfolgendem Aufbau von Aquosalzen erfolgt, sondern tatsächlich ein Umbau innerhalb des Moleküls, ein Übergang von einer der beiden isomeren Formen zur anderen. Wir möchten jedoch auf diese Kurven noch nicht allzuviel Wert legen. Infolge der Knappheit des Materials und der Instabilität der Praseoform sind zunächst in diesen Kurven einige Lücken übrig geblieben, die nicht mehr ausgefüllt werden konnten, allerdings an nicht sehr wesentlichen Stellen. Ferner machte es sich bemerkbar, da die wichtigsten Unterschiede der Kurven gerade im langwelligen Gebiet liegen, daß die Ausmessung der vom Quarzspektrographen gelieferten Aufnahmen in diesem Gebiet trotz aller Sorgfalt doch nicht eindeutig ist. Auch wäre es wohl verfehlt, grundsätzliche Betrachtungen an den Vergleich nur eines Paares von Isomeren zu knüpfen. Wir möchten deshalb dieses Problem für eine Spezialuntersuchung zurückstellen, bei der eine Apparatur mit größerer Dispersion auch im Sichtbaren zur Verfügung steht. Hier begnügen wir uns damit, darauf hinzuweisen, daß die Extinktionskurven zwar natürlich erhebliche Unterschiede im sichtbaren Gebiet aufweisen, aber sich im Ultravioletten stark ähneln.

Betrachten wir nun die gesamten Ergebnisse der Versuchsreihe 3, so sehen wir, daß zunächst die für das Hexamminsalz charakteristischen beiden Banden bei allen hier betrachteten Stoffen mit nur geringen Schwankungen

der spektralen Lage und Intensität wiederkehren. Neu tritt zunächst eine Bande bei 424 mμ auf, die bei der Praseoform des Äthylendiaminsalzes beobachtet wurde und die ferner bei der Kurve des Violeosalzes vorhanden zu sein scheint, das durch Bestrahlung aus der Praseoform gewonnen wurde. Interessanter als diese, vielleicht nur mit der Isomerie zusammenhängende, Erscheinung ist eine andere. Betrachtet man die zu dieser Versuchsreihe gehörigen Kurven, so sieht man, daß der kontinuierliche Anstieg mit Zunahme der geladenen Liganden immer strukturierter wird. Eine Bande, deren Intensität mit Zunahme der Chlorionen wächst, tritt auf und ist schließlich in Fig. 10 als deutliches Maximum beobachtbar. Das ist eine Erscheinung, die der der vorigen Versuchsreihe ganz analog ist. Es ist auch von vornherein zu erwarten, daß die neu im Komplex eingebauten Liganden *mit besonderen Eigenfrequenzen* zum Absorptionsspektrum beitragen. Erstaunlich aber ist die Tatsache, daß die neu aufgetretenen Banden in Versuchsreihe 3 genau an der gleichen Stelle liegen wie in Versuchsreihe 2. Die Bande bei 424 mμ deckt sich mit der an gleicher Stelle liegenden, die hier beim Praseosalz gefunden wurde, und auch die neue Bande im Ultravioletten liegt gleichfalls wieder bei 246 mμ.

Reihe 4. In den ersten Versuchsreihen haben wir die Veränderung des Absorptionsspektrums betrachtet, die dann eintritt, wenn bei gleichbleibendem Zentralatom die Liganden geändert werden. Wir gehen nun dazu über, das Zentralatom zu verändern. Zunächst vergleichen wir die Hexamminsalze des drei- und des zweiwertigen Kobalts (vgl. Fig. 1 und 14). Die des zweiwertigen konnten wegen der eingangs erwähnten experimentellen Schwierigkeiten nicht ganz so weit zu kleinen Werten von log k herunter verfolgt werden, da die Gewinnung hochkonzentrierter Lösungen nicht möglich war. Immerhin zeigt ein Vergleich der Figuren, daß die langwelligste Bande beim Salz des zweiwertigen Kobalts mit der des dreiwertigen identisch ist. Das Hauptmaximum liegt fast an der gleichen Stelle, nach der langwelligen Seite zu finden wir ebenso ein Nebenmaximum wie auf der kurzwelligen. Es handelt sich offenbar wiederum um die dem $(NH)_3$ zuzuschreibende Bande. Dagegen ist die zweite bei 349 mμ liegende Bande in der Kurve des Hexamminkobaltosalzes im Gegensatz zu der des Hexamminkobaltichlorids, wie auch Tabelle 4 zeigt, nicht mit Sicherheit zu finden. Es kann das jedoch auch daran liegen, daß hier der Anstieg zum Kontinuum sehr viel früher beginnt und diese Bande überlagert. Dafür spricht, daß bei 339 mμ auf der Originalzeichnung deutlicher als auf der verkleinerten Wiedergabe eine Unregelmäßigkeit im Anstieg festgestellt werden kann. Dagegen zeigt der Komplex des zweiwertigen Kobalts

bei 286 und 262 mμ deutlich zwei Banden mehr an, als bei dem des dreiwertigen zu finden sind.

Reihe 5. In gleicher Weise wie in der Versuchsreihe 4 stellen wir in Reihe 5 eine Anzahl von Stoffen zusammen, bei denen das Zentralatom wechselt, während die Liganden erhalten bleiben. Es sind das die Cyanide der Eisenreihe, und die relativ große Stabilität dieser Verbindungen gestattet, da nun auch das Hexacyanid des zweiwertigen Kobalts untersucht werden konnte, die Reihe vollständig aufzustellen. Es handelt sich um die folgenden fünf Salze:

$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$
$K_4[Fe^{II}(CN)_6]$
$K_3[Co^{III}(CN)_6]$
$K_4[Co^{II}(CN)_6]$
$K_2[Ni^{II}(CN)_4]$

Von den hier zur Diskussion stehenden Zentralatomen besitzen Fe^{2+} und Co^{3+} die gleiche Anzahl von Außenelektronen, und zwar nach Ablösung der zwei bzw. drei Elektronen, die die Hauptvalenzbindung vermitteln, sechs in der 3_3-Untergruppe[1]). Die komplexen Salze dieser beiden Ionen sind diamagnetisch. Beim Fe^{3+} bleiben fünf, beim Co^{2+} sieben und beim Ni^{2+} acht Elektronen in der 3_3-Untergruppe zurück. Ihre Salze sind paramagnetisch. In Tabelle 5 sind wieder die Ergebnisse zahlenmäßig zusammengestellt.

Schon eine Betrachtung der Fig. 15 bis 19 deutet auf eine große Ähnlichkeit der Extinktionskurven dieser Stoffe hin. Noch klarer wird das bei den Zahlenangaben der Tabelle, weil hier nicht die Überlagerung des kontinuierlichen Anstiegs das rein äußerliche Bild so stark beeinflußt wie in den Figuren. Aus der Tabelle ergibt sich, daß ein bestimmtes, aus drei Banden bestehendes System bei allen fünf Stoffen wiederkehrt. Beim Ni^{2+} liegen die drei Maxima bei 310, 288 und 266,5 mμ. Beim Co^{2+} bei 316,5, 287,5 und 267 mμ, beim Co^{3+} bei 309, 287 und 257 mμ, beim Fe^{2+} wird diese Bande durch die Überlagerung des kontinuierlichen Anstiegs weniger deutlich gemacht, aber eine Reihe von Wendepunkten in der Kurve bei 300, 280 und 257 mμ deuten, zusammen mit dem Maximum bei 324 mμ auf das gleiche Bandensystem hin. Beim Fe^{3+} ist es wieder durch die drei deutlichen Maxima bei 319, 303 und 258 mμ repräsentiert.

---

[1]) H. Lessheim, Jul. Meyer u. R. Samuel, l. c.; H. Lessheim u. R. Samuel, Die Valenzzahl usw. Berlin, Verlag Gebr. Borntraeger, 1927.

Tabelle 4.

$[Co^{III}(NH_3)_6]Cl_3$	550	**515**	455	—	358	**349**		—	260	—									
$[Co^{II}(NH_3)_6]Cl_2$	529	**519**	508	—	(339?)		—	**286**	262	—									

Tabelle 5.

$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$		463	444	**408**	393	—				—	**319**	**302**			**258**	—				
$K_4[Fe^{II}(CN)_6]$						—	376	343		**324**	300	280	268		257	—	245	235	—	
$K_3[Co^{III}(CN)_6]$							—	348	328	**309**	**287**				**257**	—				
$K_4[Co^{II}(CN)_6]$	**507**	—				(406)	**374**	—	331	**316,5**	**287,5**		**267**		261					
$K_2[Ni^{II}(CN)_4]$					—	—	374	363	347	**328**	**310**	**288**			**266,5**	253	—	249	244	—

Tabelle 6.

$K_2[Ni^{II}(CN)_4]$	—	374	363	347	**328**	—	**310**	—	**288**	—	**266,5**			253	249	**244**	—		
$K_2[Pd^{II}CN)_4]$											—	286		274	248	**289**	—		
$K_2[Pt(CN)_4]$								—	295	**279,5**		—		**252**	247	243	—		

Während die Absorptionseigenfrequenzen des Fe^{2+} und Co^{3+}, die beide die gleiche Zahl von Elektronen besitzen, im wesentlichen *nur* aus diesem System von drei Banden bestehen, besitzen die anderen Stoffe noch ein weiteres Bandensystem, das dem ersten im langwelligen Teil des Spektrums vorgelagert ist. Für das Cyanid des Fe^{3+} ist die Bande mit dem Hauptmaximum bei 408 mμ gekennzeichnet, bei Co^{2+} liegt es bei 374 mμ und bei Ni^{2+} dicht vor der zuerst besprochenen Bande bei 328 mμ. Unter Vorwegnahme späterer theoretischer Überlegungen können wir den Sachverhalt folgendermaßen ausdrücken: *Bei allen Cyaniden tritt ein System von drei Banden etwa an der gleichen Stelle des Spektrums auf. Bei den diamagnetischen ist es das einzige, bei den paramagnetischen ist ihm noch eine vierte Hauptbande im langwelligen Teil des Spektrums vorgelagert.*

Aus dieser Formulierung ergibt sich bereits, daß hier nicht so sehr, wie man vielleicht von vornherein hätte annehmen können, das Atomgewicht des Zentralatoms oder aber die Ionenladung den wesentlichen Einfluß auf das Absorptionsspektrum ausübt, sondern daß es andere Faktoren sein müssen. Dagegen zeigt sich ein Einfluß der Ionenladung deutlich in der Lage der *langwelligen Grenze des Kontinuums.* Der Schnittpunkt des kontinuierlichen Anstiegs im kurzwelligen Ultraviolett z. B. mit der Abszisse $\log k = 3$ liegt

für	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}	(Ni^{2+})
bei	235	250	230	255	(230)

Nun ist das Nickelcyanid nicht ohne weiteres mit den anderen vergleichbar, weil Ni nur vier negative Liganden bindet, während die Koordinationszahl der anderen Zentralatome sechs ist. Beschränken wir uns auf die Hexacyanide, so sieht man deutlich, daß für die zweiwertigen Zentralatome der kontinuierliche Anstieg etwas mehr nach längeren Wellen verschoben ist als bei den dreiwertigen. Wenn ein Analogieschluß zu den Betrachtungen Francks über kontinuierliche Absorption in Gasen für diese so viel komplizierteren Stoffe erlaubt ist, der jedoch infolge des Fehlens physikalischer Daten in keiner Weise weiter gestützt werden kann, so könnte man etwa sagen: Das Kontinuum entspricht einem Dissoziationsprozeß (entweder der Loslösung eines Liganden oder eines Elektrons dieser geladenen Liganden), der infolge der geringeren überschüssigen Kernladung in der zweiwertigen Valenzstufe mit geringerer Energie als in der dreiwertigen erfolgt. (Beim Nickelcyanid stehen den beiden Kernladungen nur vier negative Ionenladungen gegenüber.) Doch kann, wie gesagt, eine derartige Überlegung vorläufig nicht bewiesen werden, man darf aber wohl

ganz allgemein feststellen, daß sich in der Lage der langwelligen Grenzen des Kontinuums der Einfluß der Ionenladung bemerkbar macht.

In der obigen Formulierung, in der eine gewisse Parallelität zum magnetischen Verhalten festgestellt wird, ist im Grunde bereits gesagt, daß es die Elektronenkonfiguration des Zentralatoms ist, die in dieser Reihe beim Übergang von einem Salz zum anderen die Ähnlichkeit oder Verschiedenartigkeit der Absorptionsspektren verursacht. Darauf werden wir später noch ausführlicher eingehen. An dieser Stelle seien noch zwei weitere Stoffe zum Vergleich herangezogen. Der erste ist das Hexamminsalz des zweiwertigen Kobalts $[Co^{II}(NH_3)_6]Cl_2$ (vgl. Reihe 4). Wir vergleichen es mit dem der dreiwertigen Stufe. Die Kurve des Hexamminkobaltochlorids ließ sich aus den eingangs erwähnten Gründen nicht ganz so weit herunter verfolgen, wie die der stabilen Salze. Immerhin reichen die Messungen aus, um festzustellen, daß bei ihm offenbar in der Gegend von 280 und 260 mμ neue Banden sich durch scharfe Wendepunkte in der Kurve des kontinuierlichen Anstiegs markieren, die sich in der Kurve des Hexamminkobaltichlorids und der ihm nahe verwandten Stoffe nicht finden. Also auch hier treten bei dem Salz des zweiwertigen Kobalts mehr Banden auf als bei dem sonst analog gebauten des dreiwertigen Metalls. Endlich ziehen wir noch einmal das Natriumprussidsalz $Na_2[Fe^{III}(CN)_5(NO)]$ zum Vergleich heran, mit dem wir uns schon einmal beschäftigt haben. Oben hatten wir bereits festgestellt, daß die Maxima und Nebenmaxima seiner Kurve im langwelligen Teil eine nahe Verwandtschaft zu denen der Kobaltsalze zeigen, die stickstoffhaltige Liganden besitzen. Dagegen konnten zwei Nebenmaxima bei 315 und 296 mμ dort nicht identifiziert werden. Jetzt sehen wir, daß sie, mit einer kleinen und ziemlich gleichmäßigen Verschiebung nach kurzen Wellen, mit den Maxima 319 und 302 mμ des $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ zusammenfallen. Sie sind also durch die CN-Ionen bedingt, oder umgekehrt, unsere Feststellung, daß diese Banden bei allen Cyaniden auftreten, wird hierdurch wiederum bestätigt.

Reihe 6. Bisher haben wir uns auf die Metalle der Eisenfamilie beschränkt. In der Versuchsreihe 6 vergleichen wir homologe Metalle aus verschiedenen Perioden des natürlichen Systems der Elemente. Wegen ihrer relativ großen Stabilität haben wir für diesen Zweck die folgenden drei Salze ausgewählt:

$K_2[Ni^{II}(CN)_4]$,
$K_2[Pd^{II}(CN)_4]$,
$K_2[Pt(CN)_4]$.

Die Tabelle 6 enthält das Zahlenmaterial. Dieses, aber auch schon der bloße Anblick der entsprechenden Fig. 19, 20 und 21, zeigt folgendes: Gegenüber dem Absorptionsspektrum des Nickelcyanids sind die des Palladium- und Platincyanids stark ins Ultraviolette verschoben. Diese Verschiebung ist aber *keineswegs gleichmäßig*. Beim Übergang vom Ni zum Pd erfolgt diese Verschiebung im Sinne der Ordnungszahl und des Atomgewichts. Aber im Verhältnis zum Pd ist die Kurve des Platinsalzes weniger ins Ultraviolette verschoben, also dem Laufe der Ordnungszahl und der Reihenfolge der Atomgewichte entgegengesetzt. Diese merkwürdige Anomalie, mit der wir uns gleichfalls noch zu beschäftigen haben werden, besitzt aber, das sei schon hier bemerkt, ihren guten Sinn. Die drei Elemente stehen zwar an homologen Stellen des periodischen Systems, der Bau ihrer Elektronenhülle ist aber trotzdem nicht vollständig identisch. Die Zahl der *p*-Elektronen (bei Ni, Pd und Pt entsprechend der Röntgen-M, N- und O-Schale) ist nicht gleich und damit der Grad der Abgeschlossenheit der sogenannten Zwischenschale verschieden. Diese Anomalie ist gut bekannt. Sie äußert sich sowohl im physikalischen wie auch im chemischen Verhalten dieser Atome und ihrer Verbindungen. Erwähnt sei nur, daß die Ionisierungsspannung des Pd geringer ist sowohl als die des Ni, *wie auch* als die des Pt. Gerade in der sicheren Erwartung, eine entsprechende Anomalie auch bei den hier untersuchten Stoffen zu finden, falls die Elektronenkonfiguration der Zentralatome überhaupt eine wesentliche Rolle spielt, haben wir die Salze der Versuchsreihe 6 gewählt. Diese Erwartung ist auch erfüllt worden.

III. Theoretischer Teil.

Wie schon erwähnt, stellt diese Arbeit nur den ersten Teil einer Reihe dar und soll in verschiedenen Richtungen fortgeführt werden. Es wäre daher verfrüht, den Versuch einer theoretischen Deutung schon heute allzusehr zu forcieren. Die endgültige Auswertung der Messungen möchte ich mir für einen späteren Zeitpunkt vorbehalten, wenn durch weiteres Material eine breitere Basis geschaffen ist. An dieser Stelle soll nur auf einige Punkte hingewiesen werden, die teilweise schon jetzt zweifelsfrei sind oder deren Diskussion auch im jetzigen Stadium wertvoll erscheint.

Zuerst sei auf eine Schwierigkeit hingewiesen. Es wäre naheliegend, die Absorptionsspektren der komplexen Salze zunächst mit den Spektren der betreffenden Zentralatome zu vergleichen. Aber die Spektren der zwei- und dreifach ionisierten Metalle sind zurzeit nicht bekannt bzw. nicht geordnet und löst man ein einfaches Salz, etwa $CoCl_2$ in Wasser, so erhält

man wohl ein Absorptionsspektrum, das mit dem des Metallions in irgendeiner Beziehung stehen muß, weiß aber nicht, welchen Körper man eigentlich vor sich hat. Die Schwierigkeit liegt in folgendem, für die Theorie der koordinativen Bindung recht interessantem Punkt: Man findet, daß etwa das Salz $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ dia-, dagegen $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ paramagnetisch ist. Dieser Unterschied ist zwischen allen komplexen Salzen des zwei- und dreiwertigen Eisens festzustellen, er ist auch vorhanden, wenn nicht geladene Ionen, sondern neutrale Moleküle wie etwa NH_3 die Liganden sind. Alles das stimmt auch ganz gut mit manchem Versuch der atomphysikalischen Deutung überein. Löst man aber ein zweiwertiges Eisensalz in Wasser, so ist die Lösung im Gegensatz zu den anderen nicht diamagnetisch, sondern paramagnetisch wie die Komplexe der dreiwertigen Stufe. Andererseits kristallisiert aber aus der wässerigen Lösung ein zweiwertiges Eisensalz von der Bruttoformel $FeCl_2 \cdot 6\,H_2O$ aus, also mit der gleichen Koordinationszahl wie die anderen Komplexe. Am magnetischen Verhalten zeigt sich, daß es sich beim Übergang vom H_2O- zum NH_3-Molekül oder CN-Ion um einen tiefergehenden Eingriff in die Elektronenkonfiguration und Bindungsverhältnisse des Moleküls handelt, und das war der Grund, warum wir[1]) als erste den Begriff des *echten* Komplexes in die Theorie einführten. Es ist sehr leicht möglich, daß das Aquosalz in eine ganz andere Klasse von Verbindungen gehört, bei denen die Anordnungen der Atome und Ionen im Kristallgitter bei der Anlagerung von Kristallwassern, Kristallalkoholen u. dgl. bestimmte stöchiometrische Verhältnisse erzwingen und vortäuschen, ohne daß wir — ähnlich wie bei intermetallischen Verbindungen — von Valenz- oder Koordinatenzahlen im eigentlichen Sinne sprechen könnten. Aber auch diese Anschauung ist nicht so gut fundiert, daß wir ohne weiteres annehmen dürften, das Absorptionsspektrum der wässerigen Lösung sei nicht das eines komplexen Aquosalzes, sondern das des freien Metallions selbst. Einige Spektren derartiger Lösungen sind von Houston[2]) festgelegt worden; einige Stichproben, die während der Niederschrift dieser Zeilen gemacht werden, lassen es jedoch ratsam erscheinen, diese Aufnahmen zu wiederholen und damit auch den Vergleich mit denen der echten komplexen Salze aufzuschieben.

Es ist möglich, daß das eine Maximum der ersten dreizipfligen Bande, die wir bei den Ammoniakaten des Co fanden und deren Hauptmaxima beim $[Co\,en_3]Cl_3$ bei 515 und 432 mμ lagen, von einer Eigenfrequenz des

[1]) H. Lessheim, Jul. Meyer u. R. Samuel, l. c.
[2]) W. Houston, Phys. ZS. **14**, 424, 1913.

Co herrührt. Aber auch wenn wir diesen Punkt im Augenblick noch unentschieden lassen, so können wir doch der Versuchsreihe I, d. h. dem Vergleich der Kurven von

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \quad \text{und} \quad [CoNH_2—CH_2—CH_2—NH_2)_3]Cl_3,$$

zwei wichtige Folgerungen entnehmen. Sowohl die Kurven von Houston sowie auch eigene Aufnahmen zeigen, daß die Lösung des Kobaltchlorids in Wasser im Gegensatz zu den Ammoniakaten des zwei- und dreiwertigen Co in der Gegend zwischen 350 und 300 mμ *keine* selektive Eigenabsorption aufweist. Wenn also beispielsweise die Bande bei 349 mμ des Co^{III}-Ammoniakates oder die bei 296 mμ des komplexen Co^{II}-Salzes nicht von einer Eigenfrequenz des freien Ions herrührt, so zeigt das, daß es sich bei der Bildung der komplexen Salze um eine weitgehende Umformung der Elektronenkonfiguration und der gesamten Bindungsverhältnisse handelt. Der Komplex besitzt, zum wenigsten teilweise, andere, neue Terme, die das freie Ion nicht besitzt. Eigenfrequenzen des freien Ammoniakmoleküls sind diese Banden sicher nicht, und es ist kaum vorstellbar, wie eine rein elektrostatische Anlagerung sie hervorrufen könnte, denn das würde eine Verlagerung um 100 mμ durch Dipolkräfte bedeuten. Das gleiche gilt von zahlreichen anderen Banden, etwa der Cyanide, so daß wir dem Beobachtungsmaterial schon jetzt *starke Gründe gegen eine rein elektrostatische Theorie* der koordinativen Bindung entnehmen müssen. Erwähnt sei auch, daß die Änderung des Lösungsmittels keinen wesentlichen Einfluß ausübt. Allerdings wurde nur eine Stichprobe mit dem Salz $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ vorgenommen, dessen Löslichkeit infolge des Fehlens ionogen gebundener Gruppen in organischen Lösungsmitteln am größten sein dürfte. Es wurde je ein Lösungsmittel mit großer Dielektrizitätskonstante und großem Dipolmoment gewählt (Fig. 22 und 23). Die Verschiebungen sind ganz unbeträchtlich und viel geringer, als eine rein elektrostatische Theorie erwarten lassen dürfte.

Andererseits zeigt die große Ähnlichkeit der Kurven 1 und 2 wie auch die der anderen Ammoniakate usw., daß es ohne wesentlichen Einfluß ist, ob das angelagerte Stickstoffatom mit z. B. 3 H-Atomen oder mit 2 H-Atomen und einer CH_2-Gruppe belastet ist. Die Chemie hat seit langem angenommen, daß die koordinative Bindung, was immer sie auch sei, vom Metallion zum N-Atom des Ammoniakmoleküls gerichtet ist. Diese Annahme erfährt also eine wesentliche Stütze. Wir können weiter aus den Kurven der folgenden Versuchsreihe feststellen, daß diese Banden auch mit annähernd gleicher Intensität erhalten bleiben, wenn die Zahl der

Ammoniakmoleküle abnimmt und NO_2-Reste in den Komplex eintreten, oder, im Falle des Prussidsalzes, NO. Selbst bei $Na_3[Co(NO_2)_6]$ sind diese Banden erhalten, nachdem alle NH_3-Moleküle ersetzt sind. Dagegen sind sie verschwunden, wenn wir 6 CN-Gruppen einführen, und auch, wie schon hier bemerkt sei, in der Lösung $CoCl_2 + xHCl$, in der vermutlich im Kobaltkomplex mit 6 Cl-Ionen als Liganden der Träger des Absorptionsspektrums ist. Das zeigt, daß im Falle von NH_3, $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$, NO_2 und NO das N-Atom der Träger dieses Bandensystems ist und vermutlich damit der Träger der koordinativen Bindung an das Metallion.

Wie oben auseinandergesetzt wurde, zeigen die Resultate der Versuchsreihen 2 und 3, wie sich bei dem allmählichen Ersatz von NH_3 durch NO_2 oder Cl allmählich andere Banden bemerkbar machen, die zunächst, solange die Zahl der neuen Liganden gering ist, als Wendepunkte und Nebenmaxima auftreten und später Hauptmaxima werden. Sowohl hier wie im Falle der Cyanide ist es ohne weiteres möglich, festzustellen, daß *bestimmte Banden auftreten, sobald bestimmte Liganden im Komplex vorhanden sind.* Weder die freien Ammoniakmoleküle noch die freien Metallionen zeigen diese Banden, erst wenn sie im Komplex vereinigt sind, treten auch die Banden auf. Das kann aber nur bedeuten, daß wir es nicht mit einer rein elektrostatischen Bindung zu tun haben, sondern daß Elektronen — solche der Liganden nach Sidgwick, solche der Metallionen nach Lessheim, Meyer und Samuel — in ähnlicher Weise wie bei den Hauptvalenzverbindungen auch die koordinative Bindung vermitteln. Die Liganden sind weitgehend unabhängig voneinander, nur mit dem Metallion gekoppelt. Nur im System des Moleküls, nicht in dem der ungebundenen Partner treten die Terme bestimmter Bandensysteme auf, nur, wenn die Bindung vollzogen ist, befinden sich Elektronen in solchen Zuständen, daß sie diese Banden absorbieren können. Die Absorptionsbanden gehören also weder zum Metallion noch zum Liganden, sondern zu Elektronen, die zu beiden in Beziehung stehen und ihre Wechselwirkung ändert sich mit der Art der Liganden.

Besonders interessant ist noch die Bande, die in Reihe 2 und 3 gleichzeitig bei etwa 246 $m\mu$ auftritt. Wenn sie, was noch geprüft werden muß, wirklich in beiden Fällen identisch ist, so wird man zu dem folgenden Schluß kommen müssen. Das einzige, was das Cl- und das NO_2-Ion gemeinsam haben, ist das überzählige Elektron, auf dem ihr Ionencharakter beruht, daher müßte dieses für diese Bande verantwortlich sein. Ob eine der gemeinsam mit dem CN-Ion auftretenden Banden dem entspricht, kann noch nicht entschieden werden.

Wir gehen nunmehr zur Versuchsreihe 5 über und vergleichen zunächst die Salze $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ und $K_3[Co^{III}(CN)_6]$. Die beiden Kurven scheinen auf den ersten Blick sehr verschieden zu sein. Wir erinnern uns jedoch daran, daß schon mehrfach durch Überlagerungen, besonders vom ultravioletten kontinuierlichen Anstieg her, ein anderes Aussehen vorgetäuscht wurde, als eine nähere Betrachtung ergab. So weicht, um nur ein Beispiel noch einmal explizit zu nennen, die Kurve des $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ (Fig. 3) in ihrem kontinuierlichen Anstieg ganz charakteristisch von dem stetigen Verlauf der Kurve der $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ab, und diese Abweichungen stimmen u. a. genau mit der Bande zwischen 246 und 257 mμ überein, die bei den anderen Salzen der zweiten Versuchsreihe auftritt. So müssen wir beim Cyanosalz des zweiwertigen Eisens auch die Nebenmaxima und Wendepunkte berücksichtigen, wie sie Tabelle 5 zeigt. Dann aber ergibt sich eine überraschend große Übereinstimmung. Beide Stoffe besitzen je ein Bandensystem in der Gegend von 310 mμ, ein zweites bei 280 mμ und ein drittes bei 257 mμ. Im ganzen scheint das des Fe-Salzes etwas mehr zum Roten hin verlagert, und hierin sowie in der größeren Intensität des ultravioletten Anstiegs äußert sich wohl der Unterschied der Ionenladung. Andererseits haben Fe^{3+} und Co^{3+} die gleiche Elektronenkonfiguration, und wir sehen, daß dem auch eine starke Verwandtschaft der Absorptionsspektren entspricht. Für die spektrale Lage der Banden scheint demnach die Konfiguration der Elektronen des Metallions von größerer Bedeutung zu sein als die Ionenladung.

Die gleichen drei Banden zeigen auch alle anderen Moleküle dieser Reihe. Wir vergleichen die Wellenlängen, bei denen der langwellige Anstieg der drei zuerst genannten Banden einen bestimmten gleichen Wert von $\log k$ erreicht (die bei Überlagerungen notwendige Interpolation ist recht leicht) und finden z. B. für $\log k = 1{,}5$ für das Salz des

	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
die Wellenlänge $\lambda =$	380	370	350	360	370 mμ.

Es handelt sich also bei allen Salzen tatsächlich um das gleiche System von drei Banden. Aber die Cyanide des Fe^{3+}, Co^{2+} und Ni^{2+} zeigen noch je eine Bande mehr. Für Fe^{3+} liegt sie bei 408 mμ, für Co^{2+} bei 374 mμ, für Ni^{2+} bei 328 mμ. Wir glauben nicht fehlzugehen, wenn wir diese Erscheinung mit der Elektronenkonfiguration des Zentralatoms in Verbindung bringen. Es sei daher gestattet, ganz kurz an den Inhalt der beiden nichtelektrostatischen Theorien zu erinnern. Beiden ist gemeinsam, daß sie die koordinative Bindung, ähnlich wie die Hauptvalenzverbindungen, auf die Wechselwirkung von Elektronen der beteiligten Partner zurückführen

wollen. Beide fußen noch auf der korrespondenzmäßigen Quantentheorie. Ihr Umbau auf der Basis der Quantenmechanik konnte noch nicht vollzogen werden, da das Problem — es handelt sich um mindestens sieben Atome mit ihren Elektronen — für die exakte Rechnung bei weitem zu kompliziert ist. Doch genügt es ja in diesem Stadium, zunächst von gemeinsamen Elektronen, gemeinsamen Elektronenbahnen, die gleichzeitig dem Zentralatom und je einem Liganden angehören, zu sprechen, mit der Maßgabe, daß diese qualitative Modellvorstellung in ähnlicher Weise quantenmechanisch zu unterbauen wäre, wie es bei den entsprechenden Modellvorstellungen der Verbindungen erster Ordnung bereits geschehen ist. Diese beiden elektrodynamischen Theorien unterscheiden sich im übrigen voneinander. Die eine, vornehmlich von Sidgwick (l. c.) und der englisch-amerikanischen Schule ausgebildete, nimmt an, daß Elektronen der Liganden in der äußersten Schale des Zentralatoms angelagert werden und so durch ihre gleichzeitige Zugehörigkeit zum Atomverband jedes der beiden Partner die Bindung vermittelt. Die andere Theorie, von Lessheim, Jul. Meyer und Samuel (l. c.), geht umgekehrt davon aus, daß das Zentralatom stets ein Metallion ist, das seine äußersten Elektronen bereits verloren hat. Sie nimmt daher an, daß es in diesem Zustand bleibt und daß die Elektronen der nächsten abgeschlossenen Untergruppe, die nun die äußersten des Ions sind, die Bindung (durch ihre Wechselwirkung mit denen der Liganden) vermitteln. Die Regelmäßigkeit der Koordinationszahl und auch der Wechsel von vier auf sechs beim Übergang von den leichteren zu den schweren Atomen erklärt sich dann infolge der Systematik des periodischen Systems von selbst. Ebenso werden unseres Erachtens die chemischen Eigentümlichkeiten der Stoffe, etwa die Bevorzugung der Valenzzahl 2 durch das Co in Verbindungen erster, der Valenzzahl 3 in solchen zweiter Ordnung, von ihr besser wiedergegeben. Das magnetische Verhalten vermögen beide, wie schon gesagt, mehr oder minder ungezwungen darzustellen.

Wir wählen hier die Theorie von Lessheim, Meyer und Samuel nicht deshalb zum Ausgangspunkt unserer Betrachtungen, weil uns diese Gedanken natürlich vertrauter sind, sondern weil nur in ihr die besondere Bedeutung der Elektronenkonfiguration des Zentralatoms deutlich zutage tritt. In der Theorie von Sidgwick spielt sie zwar anfänglich eine Rolle, aber durch das Prinzip der Auffüllung dieser Anordnung durch Elektronen der Liganden werden die Unterschiede zwischen den Metallatomen nachträglich für das fertige Molekül wieder ausgeglichen und verwischt.

Nach der Theorie von Meyer, Lessheim und Samuel läßt sich nun der oben angegebene Befund sehr einfach folgendermaßen formulieren:

Bei Fe^{3+} und Co^{3+} wird die koordinative Bindung der Cyanide durch sechs Elektronen vermittelt, die in der 3_{33}-Untergruppe gebunden sind. Diese ist damit abgeschlossen und daher rührt der Diamagnetismus dieser Salze. Gleichzeitig zeigen sie lediglich das System von drei Banden, das stets in Gegenwart koordinativ gebundener CN-Ionen auftritt. Alle anderen Zentralatome besitzen außer den Elektronen einer abgeschlossenen Konfiguration, die die koordinative Bindung vermitteln, *noch andere „vereinzelte" Elektronen*, die an der Bindung nicht beteiligt sind und keine abgeschlossene Gruppe mehr zu bilden vermögen. Das sind in unserem Falle Fe^{3+}, Co^{2+} und Ni^{2+}. Ihre Salze sind daher natürlich paramagnetisch und gleichzeitig besitzen sie außer den erwähnten drei Banden noch andere Bandensysteme, die also ungezwungen mit der Anwesenheit dieser vereinzelten Elektronen in Verbindung gebracht werden können. Wie schon im Teil II bemerkt, schließt sich auch der Vergleich der Ammoniakate der Co^{2+} und Co^{3+} diesen Ausführungen vollständig an.

Endlich gehen wir noch kurz auf die Versuchsreihe 6 ein. Hier finden wir keine Übereinstimmung zwischen den Spektren, im Verhältnis zu dem des Ni-Salzes sind die des Pd- und Pt-Komplexes stark zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Die Verschiebung geht nicht im Sinne der Ordnungzahl, sondern ist größer für Pd als für Pt. Das stimmt, wie gesagt, gut mit der bekannten und auch von uns schon wiederholt zur Aufklärung chemischer Vorgänge benutzten Tatsache überein, daß die Ablösungsarbeit des ersten Elektrons des Pd^{2+}-Ions sowohl größer ist als die des Ni^{2+}-Ions als auch als die des Pt^{2+}-Ions. Auch hier macht sich also die Beschaffenheit der Elektronenkonfiguration des Zentralatoms sehr deutlich bemerkbar. Der langwellige Anstieg zum Bandensystem erreichte den Wert $\log k = 1{,}5$ für das Salz des

	Ni^{2+}	Pd^{2+}	Pt^{2+}
bei $\lambda =$	370	280	300 mμ.

Bei den Stoffen der Versuchsreihe 5 waren die Unterschiede der spektralen Lage der Maxima nur gering. Das war z. B. selbst beim Übergang etwa vom Co^{2+} zum Co^{3+} der Fall, trotz der Erhöhung der Kernladung. Die relative Konstanz erklärt sich zum Teil dadurch, daß den sechs oder sieben Außenelektronen der beiden Co-Ionen ein neunfach geladener Kern gegenübersteht, der Unterschied ist nicht so sehr erheblich. Hier nun, in der Versuchsreihe 6, finden wir die große Verschiebung, obwohl die Ionenladung umgekehrt konstant bleibt. D. h. verantwortlich für die spektrale Lage ist die Tatsache, daß wir zu anderen Schalen der Atomstruktur übergehen. Gerade diese Atomschalen sind aber nicht vergleichbar,

sondern anomal gebaut, und hieraus erklärt sich der Befund der Reihe 6.

Wie gesagt sollen diese Überlegungen nichts anderes als eine erste Auswertung eines Teilergebnisses darstellen. Wir werden auf sie in späteren Arbeiten zurückkommen, wenn wir weiteres empirisches Material beibringen können.

Die Absorptionsmessungen wurden im Winter 1929/30 in *Breslau* begonnen und zum überwiegenden Teil dort ausgeführt. Nach einer längeren Unterbrechung wurde die Arbeit nach meiner Übersiedlung hier abgeschlossen. Die Breslauer Experimente sowie die für einige weitere Arbeiten, die demnächst veröffentlich werden, wurden durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht, der ich ganz besonders zu danken habe.

Aligarh, Muslim University, Department of Physics, 2. März 1931.

Über ein Verfahren zur direkten Photometrierung geringer Schwärzungen und dessen Anwendung bei der Auswertung von Röntgenstrahl-*F*-Werten.

Von **J. Brentano** in Manchester.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1931.)

Es wird ein Verfahren beschrieben zur Auswertung photographischer Schwärzungen auf Grund der direkten Messung der in der Schicht gestreuten Strahlung, das besonders für geringe Schwärzungen anwendbar ist. Für Röntgenstrahlen zeigt die Streuschwärzungskurve im ersten Teil des Verlaufs linearen Anstieg, der von den kleinsten Belichtungen ab Proportionalität zur Röntgenstrahlung ergibt. — Im Anschluß werden Relativbestimmungen von Röntgenstrahl-*F*-Werten betrachtet, die sich auf schwere Atome im Zustand feiner Kristallpulver beziehen. Um Absorptionskorrektionen zu eliminieren, werden Vergleichsmessungen nach der vom Verfasser angegebenen Methodik von in bestimmten Gewichtsverhältnissen zusammengesetzten Pulvergemischen gemacht. Die genauere Photometrierung läßt eine mögliche Fehlerquelle bei der quantitativen Auswertung von Röntgenstrahlreflexionen von Pulvern erkennen in Fällen, wo eine verlaufende Unterteilung vorliegt, d. h. wenn das Pulver neben größeren Teilchen sehr kleine Kristalleinheiten umfaßt. Die neuen Bestimmungen führen bei schweren Atomen zu beobachteten *F*-Werten, die gegenüber berechneten Werten um einen gewissen Fehlbetrag zurückstehen.

1. Die allgemein angewandten mikrophotometrischen Verfahren zur quantitativen Auswertung von Schwärzungen sind vorzüglich der Verfolgung des Intensitätsverlaufes der stärker geschwärzten Gebiete von Spektrallinien angepaßt und speziell der Bestimmung der Stelle und des Wertes der Maximalschwärzung, weniger der Auswertung von Gebieten geringer Schwärzung, wenn etwa breite verlaufende Linien vorliegen. Solche Linien werden z. B. bei der Streuung von Röntgenstrahlen an sehr kleinen Kristalleinheiten erhalten, auf die weiter unten zurückgekommen werden soll.

Die gebräuchliche Methodik entspricht der Definition der Schwärzung $S = \log I_0 - \log I$ und besteht im wesentlichen darin, im Photometer eine Intensität I_0 und eine nach Durchsetzen der photographischen Schicht verminderte Intensität I zu bestimmen; wobei es von der Anordnung des Photometers abhängt, wie weit die Verminderung daher rührt, daß die Strahlung absorbiert, und wie weit daher, daß sie abgebeugt und von der Photozelle bzw. dem Thermoelement abgelenkt wurde. Es wird also ein Differentialeffekt gemessen, und dies führt zu einer gewissen Unsicherheit, wenn I sich I_0 nähert, bzw. wenn die Erhebung der zu messenden Schwärzung

über die Schleierschwärzung gering ist. Neben den prinzipiellen Nachteilen, die sich an die Messung eines Differentialeffektes knüpfen, ist es hier besonders fühlbar, daß eine Reihe Faktoren, wie Verfärbung der Schicht, Beschaffenheit ihrer Oberfläche, Absorption im Schichtträger, Staubteilchen usw., die alle von dem photographischen Vorgang unabhängig sind, die Größe I mitbestimmen.

2. Ein direktes Verfahren ergibt sich, wenn man nicht die Verminderung von I_0, sondern die von den Silberteilchen der photographischen Schicht gestreute Strahlung zur Messung der Schwärzung benutzt.

Fig. 1 läßt die Anordnung erkennen. Die Lichtquelle L beleuchtet den feinen Spalt in S, von dem das Kinoobjektiv O ein Bild nach P auf die photographische Schicht wirft, die in der zu S konjugierten Ebene auf einem Schlitten bewegt werden kann. Das direkte Strahlenbündel wird nach Durchsetzen der Schicht in D aufgefangen, während die in einem

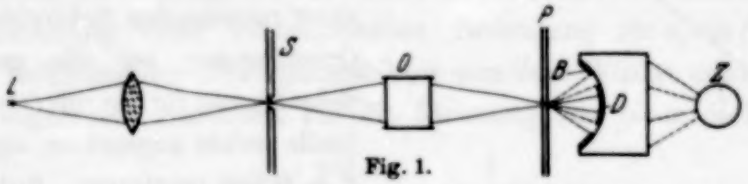


Fig. 1.

gewissen durch den inneren Rand der Blende B und durch die Scheibe D begrenzten Winkelbereich gestreute Strahlung, durch ein Kondensorsystem auf die photoelektrische Zelle Z gelenkt wird. Die nach Z gelangende Strahlung ist der Anteil der auffallenden Strahlung, der von der beleuchteten Stelle der photographischen Schicht gestreut worden ist. Der photoelektrische Strom in Z wird mit Hilfe einer früher angegebenen Brückenschaltung[1]) als Galvanometerausschlag gemessen.

Verfärbungen und andere Absorptionseffekte in optisch homogenen Medien treten hier zurück, hingegen trägt die optisch rauhe Oberfläche der Gelatineschicht zur Streuung bei; sie läßt sich ausschalten, indem man die photographische Schicht in ein homogenes Medium zwischen Glasplatten einbettet; ein solches Verfahren ist hier statthaft, ohne daß die Absorption stört. Größte Sauberkeit der Glasflächen ist naturgemäß erforderlich.

Es wird so durch den photoelektrischen Strom in Z bzw. als Galvanometerausschlag eine Größe gemessen, die wesentlich durch die Zahl und das Streuvermögen der Silberteilchen in der photographischen Schicht bestimmt ist. Für Röntgenstrahlen einer bestimmten Wellenlänge ist die

[1]) J. Brentano, Nature **128**, 532, 1921; ZS. f. Phys. **54**, 571, 1929.

Zahl der in der Schicht gebildeten Silberteilchen in weitgehendem Maß der aufgefallenen Röntgenstrahlung proportional; für Licht besteht Proportionalität mit Annäherung, wenn man vom Gebiet sehr kleiner und sehr großer Intensitäten absieht. Das Streuvermögen des Einzelteilchens hängt von dem Wellenbereich der im Photometer wirksamen Beleuchtung, dem Winkelbereich der Streuung und der Größe der Teilchen ab. Die Verhältnisse werden der Streuung von Teilchen von dem Größenbereich der Silberkörner angepaßt.

3. Fig. 2 stellt eine typische Streuschwärzungskurve, d. h. den Zusammenhang zwischen Streuung und Exposition der photographischen Schicht dar. Als Ordinate sind die Galvanometerausschläge aufgetragen, als Abszisse Röntgenstrahlbelichtungen eines Kodak dental-Films hinter einer rotierenden Sektorblende. Zur Orientierung sei die gewöhnliche Schwärzung für die mit ○ bezeichnete Stelle rechts angegeben, sie wurde zu $S = 0{,}346$ bestimmt. Entsprechend der Beziehung zwischen Belichtung und Zahl der Silberkörner ist die Streukurve für kleine Belichtungen angenähert geradlinig, bei größeren Belichtungen macht sich die Absorption in der Schicht bemerkbar und die Kurve nimmt einen flacheren Verlauf, um sich bei sehr großen Belichtungen zu senken.

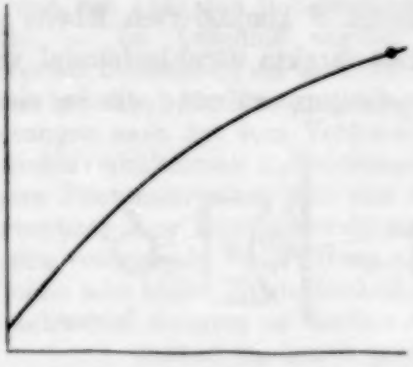


Fig. 2. Streuschwärzungskurve für dental-C-Kodak-Film und Röntgen-Cu$_K$-Strahlung.

Dem Ausflachen der Streuschwärzungskurve entspricht ein Ausflachen der gewöhnlichen Schwärzungskurve im Gebiet sehr großer Schwärzungen. Im Vergleich mit dieser ist die Streukurve dadurch charakterisiert, daß bei ihr sowohl der nützliche Bereich, wie insbesondere der Bereich, in dem die Kurve empfindlich ist, in das Gebiet kleiner Schwärzungen gerückt sind. Bezieht man sich bei der Auswertung auf eine Streukurve, die in der Art aufgetragen ist wie in Fig. 2, so muß bei jeder Photometrierung eine bekannte Intensitätsmarke als Bezugspunkt mit photometriert werden, um festzulegen, welcher Galvanometerausschlag einer bestimmten Stelle der Streukurve entspricht. Im übrigen gestattet der angenähert lineare Verlauf für geringe Schwärzungen die Gesamtbelichtung eines Gebietes, das eine gewisse Ungleichförmigkeit zeigt, durch die Gesamtstreuung zu messen, d. h. einen verhältnismäßig breiten Photometerspalt zu benutzen. Natur-

gemäß liegt das Hauptinteresse nicht so sehr in dem besonderen Verlauf der Kurve, als in der Möglichkeit, kleine Schwärzungen zu erfassen.

4. Diese Methodik der Photometrierung ist durch Messungen über die Intensität der Reflexion von Röntgenstrahlen von feinen Kristallpulvern veranlaßt worden, über die hier kurz berichtet werden soll.

Auf der Versammlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hamburg 1928 habe ich ein Verfahren beschrieben, vergleichende Intensitätsmessungen unabhängig von der Kenntnis des Absorptionskoeffizienten μ der Röntgenstrahlen in der Pulverschicht zu machen und das Ergebnis relativer Bestimmungen der (200)-Reflexion an Aluminium, Silber und Gold mitgeteilt.

Das Verfahren besteht darin, dem Kristallpulver eine Vergleichssubstanz in einem bestimmten Mengenverhältnis beizumischen; wodurch μ für die Reflexion von beiden Kristallarten denselben Wert annimmt. Ferner werden die Reflexionen von einer ebenen Pulverschicht beobachtet, unter Einhaltung einer fokussierenden Bedingung $\sin\alpha/\sin\beta = \text{const}$, bei deren Erfüllung der Absorptionsfaktor von dem Winkel unabhängig ist.

Der allgemeine Ausdruck für die Streuung von einer dicken ebenen Schicht ist:

$$P_b = E\frac{pQ}{\sin\Theta}\cdot\frac{1}{\mu\left(1+\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\right)}. \tag{1}$$

P_b mißt die einer bestimmten Reflexion entsprechende gestreute Strahlung, wie sie sich aus der Summierung über die gesamte Breite der im Abstand b beobachteten „Linie" ergibt.

E umfaßt einen Term für die auffallende Strahlung nebst Konstanten der speziellen Anordnung.

Θ ist der „Glanzwinkel" der Reflexion in bezug auf die streuende Ebenenschar,

p ihre Häufigkeit,

α und β sind die Winkel der auffallenden und gestreuten Strahlung mit der Pulverfläche,

Q das Streuvermögen der speziellen Atomart pro Volumeneinheit.

Nach klassischem Ansatz ist:

$$Q = \frac{e^4}{m^2c^4}F^2N^2\frac{\lambda^3}{\sin 2\Theta}\frac{1+\cos^2 2\Theta}{2}e^{-B\frac{\sin^2\Theta}{\lambda^2}}. \tag{2}$$

F ist das Streuvermögen des Atoms,

B ein Term, der der Wärmebewegung Rechnung trägt,

N die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit.

Für relative Bestimmungen unter Einhaltung der Bedingung $\sin\alpha/\sin\beta = \text{const}$ und der übrigen Bedingungen der Messung ergibt sich

$$P_b = \frac{H\,p\,Q}{\sin\Theta}, \tag{3}$$

wobei H eine Konstante ist, und für den Vergleich der Linien, die zu den im Massenverhältnis M_1/M_2 vorhandenen Bestandteilen 1 und 2 gehören:

$$\frac{P_{b1}}{P_{b2}} = \frac{M_1\,\varrho_2\,p_1\,Q_1\,\sin\Theta_2}{M_2\,\varrho_1\,p_2\,Q_2\,\sin\Theta_1}. \tag{4}$$

Nähere Angaben über die Anordnung und das Verfahren wurden an anderer Stelle[1]) gemacht.

Die Beziehungen (2) und (4) wurden angewandt, um Q-Werte und so F-Werte von Silber und Gold in bezug auf Aluminium zu erhalten, mit Pulvern, die aus äußerst kleinen Teilchen bestanden, um den Bedingungen vernachlässigbarer Extinktion zu genügen. Die gefundenen F-Werte waren beträchtlich kleiner als die nach Hartree berechneten, und es wurde darauf hingewiesen, daß dies eine zweifache Deutung zuließe, nämlich, daß das Streuvermögen der schweren Atome tatsächlich zurückstehe, oder daß die Streuung von äußerst kleinen Kristalleinheiten zu zu kleinen Werten führe. Dabei liegt es zunächst nahe, zu denken, daß im Falle von äußerst kleinen Teilchen die für größere Kristalle gültigen Formeln der dynamischen Theorie der Reflexion versagen und der richtungbestimmende Einfluß des Gitters fehlt. Eine praktische Grenze für die Meßbarkeit tritt hierbei schon dann ein, wenn die Teilchen so klein sind, daß sich die Linien zu Streifen erweitern, die sich teilweise überlagern.

5. Bei der Weiterführung der Versuche ergaben Messungen an schweren Atomarten stets F-Werte, die gegenüber berechneten Werten um einen gewissen Fehlbetrag zurückstanden; beim Übergang von gröberen Pulvern zu Grobkolloiden und zu Kolloiden feinerer Unterteilung zeigte es sich andererseits, daß mit Verkleinerung der Kristalleinheiten die Q- bzw. die nach (2) berechneten F-Werte zunächst anstiegen und sodann wieder abnahmen. Der erste Teil des Verlaufes war wegen Abnahme der Extinktion mit Verkleinerung der Teilchengröße zu erwarten, der zweite Teil verlangte eine nähere Untersuchung.

Das gesamte Material, das in seiner Verwertung auf die Bestimmung von F-Werten ein Eingehen auf die speziellen experimentellen Bedingungen

[1]) J. Brentano, Proc. Phys. Soc. London **37**, 184, 1925; Phil. Mag. **4**, 620, 1927; **6**, 178, 1928.

erheischt, soll an einer anderen Stelle diskutiert werden. Es seien hier einige Versuche herausgegriffen, die einiges Licht auf die Verhältnisse im allgemeinen werfen.

6. Es wurde zunächst untersucht, ob die Auswertungen größeren Fehlern ausgesetzt waren, und speziell, ob die Beziehung der F-Werte auf die Messung der (200)-Reflexion einen systematischen Fehler enthielt. Mit Aluminiumpulver wurden zwei Aufnahmen gemacht und die Reflexionen in einem größeren Winkelbereich verglichen, dabei wurde nicht die Bedingung $\sin\alpha/\sin\beta = \text{const}$ eingehalten, sondern es wurden die P_b- und Q-Werte auf Grund von (1) aufeinander bezogen, wobei α jeweils einen festen Wert hatte, bei Nr. 107 war $\alpha = 25{,}0^0$, bei Nr. 109 war $\alpha = 35{,}5^0$. Entsprechende Reflexionen werden so unter sehr verschiedenen Bedingungen verglichen, indem die fokussierende Bedingung jeweils für einen anderen Winkelbereich erfüllt war und scharfe Linien der einen Aufnahme stark verbreiterten der anderen gegenübergestellt werden. Abgesehen von der nach (1) bedingten Verschiebung der Intensitätsverhältnisse geht mit der Verbreiterung einzelner Linien eine Abnahme ihrer Scheitelschwärzung parallel. Es stellt dies eine Prüfung der Auswertungen unter wesentlich erschwerten Bedingungen dar, die von dem Bezug auf eine berechnete F-Kurve unabhängig ist. Die Resultate sind in der Tabelle zusammengestellt.

Index	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	p	Nr. 107		Nr. 109		F_t
			P_b	F	P_b	F	
111	0,213	8	995	8,20	—	—	8,21
200	0,246	6	613	7,83	420	7,83	7,83
220	0,349	12	497	6,53	512	6,37	6,60
311	0,408	24	510	5,40	700	5,83	5,75

Die Messungen führen zu Relativwerten; um den Vergleich zu erleichtern, ist der Wert der (200)-Reflexion jeweils dem nach Hartree berechneten, für Zimmertemperatur korrigierten Wert (s. unten) gleichgesetzt worden. Für Nr. 109 ist β für die (111)-Reflexion so klein, daß die gestreute Strahlung teilweise vom Pulverrahmen aufgefangen wird und nicht gemessen werden kann.

Es sind inzwischen von James, Brindley und Wood[1]) Messungen an Einzelkristallen von Aluminium gemacht und unter Berücksichtigung von Korrektionen für Extinktion und Wärmebewegung mit nach Hartree auf wellenmechanischer Grundlage berechneten F-Werten verglichen

[1]) R. W. James, G. W. Brindley, R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 401, 1929.

worden, wobei sich gute Übereinstimmung zeigte. Ältere Messungen an Pulver wurden von Bearden[1]) gemacht, die ebenfalls mit den Hartreeschen Werten befriedigend übereinstimmen. In der letzten Kolonne der Tabelle sind die nach Hartree berechneten auf Zimmertemperatur korrigierten Werte F_t zum Vergleich eingetragen. In Fig. 3 stellt die Kurve den Verlauf von F_t nach Hartree dar. Die größte Abweichung der Einzelwerte beträgt 6%, was mit Rücksicht auf die ungleiche Breite und die im Verhältnis 1 : 17 verschiedene Schwärzung der aufeinander bezogenen Linien befriedigend erscheint. Es ist auch zu erkennen, daß die experimentellen Werte für (200) sich in die übrigen Bestimmungen und in den Verlauf der Hartreeschen Kurve gut einfügen.

7. Ein feines Pulver von Jodkalium wurde untersucht. Die Struktur von Jodkalium ist von Steinsalztyp, so daß zu den verschiedenen Reflexionen Strukturfaktoren S gehören, in denen Summen und Differenzen von F_J und F_K auftreten und die F-Werte aus der Kombination von entsprechenden Reflexionen mit gemischten und mit ungemischten Indizes bestimmt werden können. Es wurde $\frac{P_{b\,200}}{P_{b\,111}} = 4{,}07$ gefunden, woraus $\frac{S_{200}}{S_{111}} = 2{,}56$ und $\frac{F_J}{F_K} = 2{,}28$ bestimmt wird. Die Teilchen waren nicht genügend klein, um frei von Extinktion zu sein, so daß eine mögliche Fehlerquelle vorliegt und es unberechtigt wäre, einen engen Vergleich mit berechneten F-Werten durchführen zu wollen und für den Temperatureffekt eine Korrektion anzubringen. Nach dem Verfahren von Thomas[2]) berechnet sich für die (200)-Reflexion $F_J = 46{,}3$, durch Hartree wurde der entsprechende Wert $F_K = 15{,}3$ gefunden[3]), woraus sich für das Verhältnis 3,03 ergibt. Eine Korrektion für Extinktion nach Darwin[4]) würde $P_{b\,200}/P_{b\,111}$ vergrößern und F_J/F_K verkleinern. Dieser Befund, daß die Bezeichnung (2)

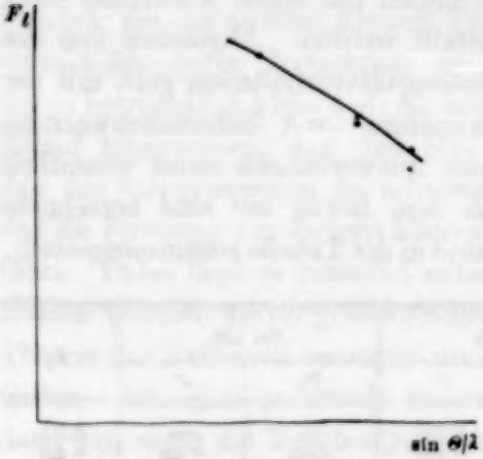


Fig. 3. F_t Kurve für Aluminium nach Hartree; × relative Beobachtungswerte, Aufn. 107; ⊙ relative Beobachtungswerte, Aufn. 109.

[1]) M. Bearden, Phys. Rev. **29**, 20, 1927.
[2]) L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. (5) **23**, 542, 1927.
[3]) W. L. Bragg u. J. West, ZS. f. Krist. **69**, 118, 1929.
[4]) C. G. Darwin, Phil. Mag. **44**, 433, 1926; W. L. Bragg, C. G. Darwin u. R. W. James, ebenda **1**, 897, 1926.

im wesentlichen anwendbar ist, mit Anzeichen, daß die gefundenen F-Werte für schwere Atome etwas zurückstehen, wurde in einer Reihe analoger Fälle beobachtet.

8. Es wurde untersucht, ob bei denjenigen Präparaten, die zu besonders kleinen F-Werten geführt hatten, Anzeichen für das Vorhandensein extrem kleiner Kristalleinheiten vorlagen, die, wie oben angedeutet, zur Reflexion nicht oder in ungenügendem Maße beitragen. Die Aufnahmen können solche Teilchen nicht direkt erkennen lassen; enthält aber das Kristallpulver neben relativ großen einheitlichen Kristallen, die zu einer verhältnismäßig scharfen Linie Anlaß geben, extrem kleine Kristalleinheiten, so ist anzunehmen, daß auch Zwischenstufen vorhanden sind, die zu einer verbreiterten Linie führen. Ein solcher Fall einer ungleichmäßigen, nach dem Gebiet kleinster Kristalleinheiten sich erstreckenden Unterteilung ist also durch Linien gekennzeichnet mit einer mittleren steilen Erhebung und einem anschließenden allmählichen Abfall, der abweicht von dem normalen Intensitätsverlauf bei gleichmäßig beschränktem Auflösungsvermögen der Teilchen.

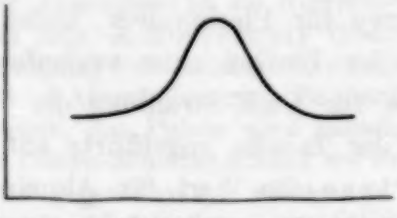


Fig. 4. (200)-Reflexion von Platinmohr.

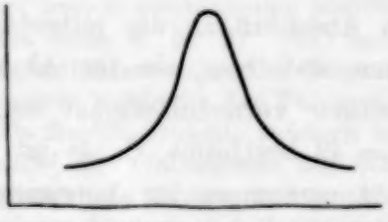


Fig. 5. (200)-Reflexion von mechanisch zerteiltem Silber.

Die beschriebene Methode der Photometrierung wurde angewandt, um den Intensitätsverlauf der wenig geschwärzten Gebiete zu verfolgen. Fig. 4 und 5 zeigen Beispiele solcher Messungen für Platinmohr und mechanisch zerteiltes Silber. Die fokussierende Bedingung wurde hier erfüllt, so daß der Intensitätsverlauf wesentlich durch das Auflösungsvermögen der Kristalleinheiten bedingt ist und die Kurven einen symmetrischen Verlauf haben; unter diesen Verhältnissen lassen sich die Kurven mit ihrem Spiegelbild vergleichen, es können so Fehler der photographischen Schicht erkannt werden.

Die Kurve für Platinmohr (Fig. 4) zeigt eine gewisse Ungleichförmigkeit der Kristalleinheiten, sie ist jedoch in einem Teil des photometrierten Gebietes, das 12^0 umfaßt, wesentlich flach und läßt einen endlichen Bereich der Unterteilung erwarten. Die Kurve für Silber (Fig. 5) zeigt die charakteristischen Merkmale einer verlaufenden Unterteilung. Ein solches

Verhalten wurde in mehr oder weniger ausgesprochenem Maße bei mechanisch zerteilten oder als Grobkolloide hergestellten Gold- und Silberpulvern gefunden; in geringerem Grade auch bei einem käuflichen Aluminiumpulver. Auch bei gröberen Pulvern, die verhältnismäßig scharfe Linien gaben, konnten Anzeichen eines solchen Verlaufes beobachtet werden.

Der unmittelbare Fehler, der durch die Vernachlässigung der beobachtbaren Verbreiterung der Linie gemacht wird, ist geringfügig; wie weit in solchen Fällen eine ungleichmäßige Unterteilung auf das Ergebnis der Auswertung von Einfluß ist, hängt jedoch von den Grenzen ab, über die sich die Unterteilung erstreckt, und davon, wie weit der beobachtete Verlauf als Anzeichen für das Vorhandensein extrem kleiner Teilchen zu gelten hat. Umfaßt das Pulver z. B. einen gewissen Anteil hinreichend großer Teilchen, so wird eine starke schmale Linie beobachtet, und eine seitliche Verbreiterung tritt wenig in Erscheinung, ohne daß es ausgeschlossen erscheint, daß ein beträchtlicher Anteil der Pulvermasse aus sehr kleinen Teilchen bestehe.

Im Anschluß an die mitgeteilte Kurve für Platinpulver, unter der Annahme, daß hier wie für Aluminium der Einfluß einer verlaufenden Unterteilung vernachlässigbar sei, wurde für CuK-Strahlung der Wert $F_{Pt\,200} = 42$ bestimmt, dabei ist der in der Tabelle angeführte auf die Beobachtungstemperatur korrigierte Hartreesche Wert für Aluminium zugrunde gelegt. Der nach Thomas berechnete, auf die Beobachtungstemperatur korrigierte Wert beträgt 58,3.

9. Es sollte hier in erster Linie auf die allgemeinen Ergebnisse, die nicht nur auf die Bestimmung von F-Werten, sondern auf das ausgedehnte Gebiet der Bestimmung von Strukturfaktoren Bezug haben, hingewiesen werden. Eine Reihe von Bestimmungen von Streukoeffizienten schwerer Atome, die von feinen Pulvern erhalten wurden, führten zu Werten, die merklich kleiner sind wie die, die sich aus berechneten Ladungsverteilungen ergeben. Die Anwendung einer genaueren photometrischen Auswertung bei diesen Messungen zeigte die Wichtigkeit, die Unterteilung des Kristallgemenges zu berücksichtigen; es zeigte sich, daß diese nicht nur bei der Reflexion von äußerst kleinen Teilchen, sondern auch von gröberen Pulvern von wesentlichem Einfluß sein kann. Beim Vergleich verschiedener Reflexionen derselben Kristallart tritt diese unter Umständen wenig hervor, sie muß jedoch beim Vergleich der Reflexion von verschiedenen Teilchenarten beachtet werden, wenn ein wesentliches Element der Unsicherheit

ausgeschlossen sein soll[1]). Der Vergleich der beobachteten Winkelabhängigkeit von F-Werten einer Atomart mit berechneten Werten und die Bestimmung des verhältnismäßigen Streuvermögens verschiedener Atome beziehen sich wesentlich auf verschiedene Fragen. Die erste Bestimmung führt zur Prüfung der Richtigkeit einer berechneten Ladungsverteilung; sie ist jedoch wenig empfindlich gegenüber einem etwaigen Fehlbetrag der Streuung. Die zweite Bestimmung, die auch für die quantitative Auswertung der Streuung von zusammengesetzten Strukturen von Bedeutung ist, bezieht sich auf den Ansatz über das Streuvermögen des Ladungselements unter verschiedenen Bedingungen. Diese Frage lag bei unseren Messungen vor. Eine Darstellung und Auswertung der einzelnen Beobachtungen soll an einer anderen Stelle gegeben werden.

Ich möchte auch hier Herrn W. E. Dawson (M. Sc.) und Herrn F. W. Cotton (B. Sc.) für ihre wertvolle Hilfe bei dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

Manchester, April 1931.

---

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* In einer soeben erschienenen ausführlichen Arbeit teilt A. Rusterholz (Helv. Physica Acta **4**, Nr. 2, 1931) neben der Bestimmung von Atomstreufunktionen Vergleichsmessungen der Streuung von Gold und Aluminium mit. Er macht von unserer Methodik der Pulvermischung Gebrauch, das Pulver wird jedoch nicht als flache Schicht, sondern in Form eines Debye-Scherrer-Stabes verwendet, wobei der Halbmesser des Stäbchens groß ist gegenüber der wirksamen Eindringungstiefe der Röntgenstrahlen. Die Streuung erfolgt dann wesentlich von einer dünnen Schale; verschiedene Schichten ergeben geometrisch ähnliche Verhältnisse und die Winkelabhängigkeit der Absorptionskorrektion kann empirisch (A. Claassen, Phil. Mag. **9**, 57, 1930) oder rechnerisch (Rusterholz) ermittelt werden.

Bei der Auswertung der Goldreflexionen sieht sich Rusterholz veranlaßt, zwei Fehlerquellen zu berücksichtigen, um beobachteten Unregelmäßigkeiten zu entsprechen: eine bevorzugte Orientierung nach den 100-Ebenen und eine Absorption im einzelnen Pulverteilchen. Rusterholz führt einen im Verhältnis zu (111) um 30% zu großen (200)-Wert und ein allgemeines Zurückstehen der F-Werte auf diese Fehlerquellen zurück. Eine bevorzugte Orientierung, soweit sich eine solche bei einem kreiszylindrischen Pulverstab bemerkbar machen kann, sollte neben (111) wohl auch die Intensitätsverhältnisse anderer Reflexionen, insbesondere von (222) und (400) beeinflussen, was nicht hervortritt und in der Tat auf eine Überlagerung verschiedener Störungen deutet; es liegt auch nahe, daß eine verlaufende Unterteilung gegeben war, die von uns, bei mechanisch zerkleinertem Gold, regelmäßig beobachtet wurde. Es ist deshalb leider nicht möglich, zu erkennen, ob eine von Rusterholz abweichende Deutung seiner Werte zu einer Bestätigung unserer Ergebnisse führen würde oder nicht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Intensität und Polarisation der Ramanschen Streustrahlung mehratomiger Moleküle.

Von **G. Placzek** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. März 1931.)

Es wird betont, daß der Ramaneffekt an Molekülen allgemein als Folge der Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenbewegung anzusehen ist. Aus dieser Auffassung ergeben sich einfache Ausdrücke für Intensität und Polarisation. Es zeigt sich, daß für die Intensität die chemische Bindung von Wichtigkeit ist: für heteropolare Moleküle ist nur ein sehr schwacher Ramaneffekt zu erwarten, der um so stärker wird, je mehr sich der Bindungstyp dem homöopolaren nähert; ferner besteht ein Zusammenhang zwischen der Intensität der einzelnen Linien und der Schwingungsform der zugehörigen Normalschwingung. Aus der Diskussion der Formeln ergeben sich ferner Bedingungen für das Auftreten von Niveaudifferenzen im Ramaneffekt, und Regeln für Intensität und Polarisation der Linien, die die Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu bestimmten Schwingungstypen ermöglichen. — Der Vergleich mit der Erfahrung wird an den Beispielen CCl_4, CO_2, CS_2, N_2O, SO_2, C_2H_2, C_2H_4 durchgeführt, wobei sich zeigt, daß der Ramanbefund in vielen Fällen die bisherige Zuordnung bestätigt oder die Entscheidung zwischen verschiedenen strittigen Zuordnungen liefert, während er in anderen Abänderung der bisherigen Zuordnung wahrscheinlich macht.

§ 1. Das große Erfahrungsmaterial, das über den Ramaneffekt mehratomiger Moleküle vorliegt, ist bisher für Probleme des Molekülbaues zumeist in der Weise fruchtbar gemacht worden, daß versucht wurde, aus dem Studium der Lage der *Frequenzen* und ihrer Verschiebung bei chemischen Substitutionen Aufschlüsse über Strukturfragen zu gewinnen, was in einer Reihe von Fällen bereits zu interessanten Ergebnissen geführt hat[1]). Hingegen stehen die Fragen nach der Bedeutung der *Intensitäten* und *Polarisationen* und deren Beziehung zum Molekülbau, sowie nach dem Zusammenhang zwischen Raman- und ultrarotem Absorptionsspektrum bei mehratomigen Molekülen noch offen, da die Theorie bisher nur für zweiatomige Moleküle ausgearbeitet ist[2]).

---

[1]) Vgl. die Literaturzusammenstellung bei S. Bhagavantam, Ind. Journ. of Phys. **5**, 237, 1930.

[2]) C. Manneback, ZS. f. Phys. **62**, 224, 1930; J. H. van Vleck, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 754, 1929. In der letzteren Arbeit wird bereits die annähernde Gültigkeit der Auswahlregel für die Schwingungsquantenzahl $\Delta v = 1$ auch für mehratomige Moleküle wahrscheinlich gemacht.

Nun sind zwar alle für den Ramaneffekt charakteristischen Größen prinzipiell bereits in der Dispersionstheorie (Kramers-Heisenberg) enthalten. Diese charakterisiert aber bekanntlich den Molekülbau durch Energieniveaus und Übergangswahrscheinlichkeiten und um sie — in ihrer ursprünglichen Form — mit Erfolg anwenden zu können, bedarf es daher einer gewissen Kenntnis der Energieniveaus und ihrer Kombinationsbeziehungen, wie wir sie zurzeit wohl bei zweiatomigen[1]), nicht aber bei mehratomigen Molekülen besitzen. Unter diesen Umständen erscheint es zweckmäßig, vorerst von einer weniger detaillierten Charakterisierung des Moleküls auszugehen, wobei — zunächst unter Verzicht auf das Verständnis von Feinheiten, wie sie etwa durch die Wechselwirkung von Schwingung und Rotation u. dgl. zustande kommen — die Erfassung der wesentlichen Züge geleistet wird. Um dies zu erreichen, wird man versuchen, die Größen, mit Hilfe derer die Dispersionstheorie das Molekül beschreibt (Übergangsfrequenzen und -wahrscheinlichkeiten), durch eine geringere Anzahl von Größen, die in möglichst engem Zusammenhang mit den empirischen bekannten Moleküleigenschaften stehen, zu ersetzen. Diese Aufgabe wird nun sehr erleichtert, wenn man beachtet, daß der Ramaneffekt im optischen Gebiet, wie er gewöhnlich beobachtet wird, nur einen sehr speziellen Fall aller jener Streuprozesse darstellt, die durch die Kramers-Heisenberg-Formel umfaßt werden und daher eine weitgehende Spezialisierung der letzteren gestattet. Es handelt sich hierbei nämlich stets um Prozesse, die durch die Wechselwirkung von Kern- und Elektronenbewegung hervorgerufen werden.

Um dies einzusehen, ist zu überlegen, daß die Streuung zum überwiegenden Teil (die Kernstreuung ist zu vernachlässigen) durch die *Elektronen* erfolgt, während die im Ramaneffekt auftretenden Frequenzänderungen Differenzen von Schwingungsniveaus der *Kerne* entsprechen. Damit diese sich bei der Streuung bemerkbar machen können, ist es daher notwendig, daß die streuenden Elektronen durch die Kernschwingung beeinflußt werden. Sehen wir zur Erfassung dieser Beeinflussung als für die Elektronen und ihre Bindung an die Kerne charakteristische Größe die Polarisierbarkeit α (Moment im Felde 1)[2]) an, dann wird sich die Wechsel-

[1]) So konnte z. B. hier Manneback (l. c.) zeigen, daß der Depolarisationsgrad der Linien durch das Verhältnis der Beiträge der $\Sigma \to \Pi$- und der $\Sigma \to \Sigma$-Elektronenübergänge bestimmt wird.

[2]) Den Zusammenhang dieser Größe mit den (unbekannten) Übergangswahrscheinlichkeiten und Frequenzen lehrt in bekannter Weise die Dispersionstheorie.

wirkung darin äußern, daß α durch die Kernbewegung verändert wird. Erfolgt insbesondere — wie es den tatsächlichen Verhältnissen entspricht — die Bewegung der Kerne langsam gegenüber den Elektronenübergängen ($\nu_k \ll \nu_e$, vgl. Franck-Condon) und auch langsam gegenüber der Frequenz des einfallenden Lichtes ($\nu_k \ll \nu$), und gilt außerdem $\nu_k \ll \nu_e - \nu$, dann können für die Veränderung von α nur die Kern*koordinaten* von Einfluß sein, während die Wirkung der Geschwindigkeiten vernachlässigbar ist[1]). Denken wir uns zunächst die Kerne festgehalten, dann wird die Polarisierbarkeit von deren relativen Abständen abhängen. Betrachten wir nun α als Funktion der Normalkoordinaten q_j der Kerne, und entwickeln wir, von der Gleichgewichtslage ausgehend, nach den letzteren, so wird

$$\alpha(q_1, \ldots q) = \alpha_0 + \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_j}\right)_0 q_j + \sum_j \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_j^2}\right)_0 q_j^2 + \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_j \partial q_k}\right)_0 q_j q_k + \cdots, \qquad (1)$$

wobei der Index 0 die Gleichgewichtslage bezeichnet und die Größen q_j bereits so gewählt sind, daß sie in der Gleichgewichtslage verschwinden.

Lassen wir nunmehr die Kerne schwingen, so ist die Polarisierbarkeit unter den oben definierten Bedingungen für jede durch die q_j gegebene Konfiguration die gleiche wie bei festen Kernen; (1) bleibt somit hier gültig, mit dem Unterschied, daß die q_j jetzt veränderliche Größen sind, was eine Zeitabhängigkeit von α zur Folge hat. Diese finden wir, wenn wir für die Koordinaten q_j, q_j^2, $q_j q_k$, die nunmehr als Matrizen aufzufassen sind, die für den harmonischen Oszillator gültigen Werte setzen:

$$\left.\begin{aligned} {}_{j}q_{v,\,v+1} &= \sqrt{\frac{(v_j+1)\,h}{8\pi^2 \mu_j \nu_j}}\, e^{-2\pi i \left(\nu_j t + \varphi_j^{v+1}\right)}, \\ {}_{j}q_{v,\,v-1} &= \sqrt{\frac{v_j\, h}{8\pi^2 \mu_j \nu_j}}\, e^{2\pi i \left(\nu_j t + \varphi_j^{v-1}\right)}, \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

(v_j Quantenzahl, μ reduzierte Masse)[2]). Nun gehen wir zu dem für die Ausstrahlung charakteristischen induzierten Moment über. Betrachten wir

[1]) Die ersten beiden Bedingungen sind unmittelbar verständlich, die letzte begründet sich in der folgenden Weise: Die Kernschwingung hat allgemein eine Aufspaltung der Elektronenterme und daher auch der Frequenz ν_e zur Folge, deren Größe durch die Kernfrequenz ν_k, d. h. also durch die Geschwindigkeiten, gegeben ist. Diese Aufspaltung wird auf die Polarisierbarkeit, die ν_e und ν in ihren Resonanznennern enthält, von Einfluß, sobald die eingestrahlte Frequenz in die Nähe von ν_e gelangt, was zu obiger Bedingung führt.

[2]) Die Anharmonizität kann vernachlässigt werden, da sie bei den bei Zimmertemperatur vorhandenen niedrigen Schwingungszuständen klein ist.

nur Moleküle im Anfangszustand v und setzen wir für die einfallende Welle $\mathfrak{E} = E \cdot e^{2\pi i \nu t}$, so ergibt sich aus (1) und (2)[1]:

$$\sum_{v'} M_{v\,v'} = \alpha \mathfrak{E} = E \Big[\alpha_0 e^{2\pi i \nu t} + \sum_j \Big(\frac{\partial \alpha}{\partial q_j}\Big)_0 \sqrt{c_j} \Big\{ \sqrt{v_j+1}\; e^{2\pi i \left\{(\nu - \nu_j)t - \varphi_j^{v+1}_{v}\right\}} + \sqrt{v_j}\, e^{2\pi i \left\{(\nu+\nu_j)t + \varphi_j^{v-1}_{v}\right\}} \Big\}$$
$$+ \sum_j \Big(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_j^2}\Big)_0 c_j \Big\{ \sqrt{(v_j+1)(v_j+2)}\; e^{2\pi i \left\{(\nu - 2\nu_j)t - \varphi_j^{v+2}_{v}\right\}} + \sqrt{v_j (v_j-1)}\, e^{2\pi i \left\{(\nu+2\nu_j)t + \varphi_j^{v-2}_{v}\right\}} \Big\}$$
$$+ \sum_j \sum_k \Big(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_j\, \partial q_k}\Big)_0 \sqrt{c_j c_k} \Big\{ \sqrt{(v_j+1)(v_k+1)}\; e^{2\pi i \left\{(\nu - \nu_j - \nu_k)t - \varphi_{jk}^{v+1}_{v}\right\}} + \sqrt{v_j v_k}\, e^{2\pi i \left\{(\nu+\nu_j+\nu_k)t + \varphi_{jk}^{v-1}_{v}\right\}} + \cdots \Big\} + \cdots \Big], \quad (3)$$

$$c_j = \frac{h}{8\pi^2 \mu_j \nu_j}.$$

Wie aus der Zeitabhängigkeit ersichtlich, stellt das erste Glied die unverschobene Streustrahlung dar, die weiteren Glieder enthalten den Ramaneffekt, und zwar entsprechen die Glieder mit

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q_j},\quad \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_j^2},\quad \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_j\, \partial q_k} \text{ usw.}$$

bzw. den Grundtönen ($\Delta v_j = \pm 1$), ersten Obertönen ($\Delta v_j = \pm 2$) Kombinationstönen ($\Delta v_j = \pm 1$, $\Delta v_k = \pm 1$) usf.

Wegen der kleinen Größen $\sqrt{c_j}$, die in der ersten Summe linear, in den beiden letzteren hingegen in zweiter Ordnung auftreten, werden im allgemeinen die Intensitäten der Ober- und Kombinationstöne bedeutend schwächer sein als die der Grundschwingungen, wie dies bereits von van Vleck und Manneback betont worden ist. Entsprechendes gilt a fortiori von den höheren Obertönen. In besonderen Fällen hingegen,

---

[1]) Die Größen $(q_j^2)_{v\,v'}$ u. ä. erhält man hierbei aus (2) nach den bekannten Regeln der Matrizenmultiplikation. Anstatt mit Matrizen läßt sich die ganze obige Überlegung selbstverständlich auch wellenmechanisch durchführen, indem man von den Eigenfunktionen ausgeht und die Größen

$$M_{v\,v'} = \mathfrak{E} \int \psi_v\, \alpha\, \psi_{v'}^*\, dq$$

bildet (ψ_v, $\psi_{v'}$ Schwingungseigenfunktionen des Elektronen*grund*zustandes).

wo die Größe $(\partial\alpha/\partial q_j)_0$ verschwindet, kann diese Regel durchbrochen werden (vgl. unten).

Zur Berechnung der Intensitäten und Polarisationen ist nunmehr die Summation über alle Rotationszustände und über die $2J+1$ Lagen der räumlichen Richtungsquantelung (die ausgezeichnete Richtung ist die des elektrischen Vektors der einfallenden Welle) durchzuführen. Da wegen der großen Trägheitsmomente bei mehratomigen Molekülen die Rotationsniveaus bei Zimmertemperatur bereits praktisch dicht liegen[1]), kann diese Summation in der Weise erfolgen, daß das Molekül während der Schwingung im Raume festgehalten gedacht wird und dann das Quadrat des Moments über alle Orientierungen klassisch gemittelt wird. α ist hierbei als symmetrischer Tensor anzusehen (was eine Beschränkung auf optisch nichtaktive Substanzen bedeutet), infolgedessen sind dann auch die Ableitungen $\partial\alpha/\partial q_j$ usw. symmetrische Tensoren. Die vorliegende Aufgabe der Mittelung ist dann analog einer bereits in der Theorie der gewöhnlichen Lichtzerstreuung gelösten[2]), nämlich das mittlere Quadrat einer Tensorkomponente $\overline{a_{ik}^2}$ (gemittelt über alle Orientierungen des Tensorellipsoids) als Funktion der Invarianten des Tensors auszudrücken. Es gehen hier nur die beiden ersten Invarianten

$$A = \sum_i a_{ii}, \qquad B = \tfrac{1}{3}\sum_i\sum_k \{a_{ii}a_{kk} - (a_{ik})^2\} \tag{4}$$

ein[3]) und man erhält

$$\left.\begin{aligned} \overline{a_{ii}^2} &= \tfrac{1}{15}\{3A^2 - 4B\},\\ \overline{a_{ik}^2} &= \tfrac{1}{15}\{A^2 - 3B\}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Der für die Grundschwingung charakteristische Tensor ist $(\partial\alpha/\partial q_j)_0$. Bezeichnen wir seine Invarianten mit A_{1j} und B_{1j}, so erhalten wir aus (3), (4) und (5), wenn wir den elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes in die x-Richtung legen:

$$\left.\begin{aligned} \overline{|M_{xx}|^2}(v_j, v_j+1) &= E^2\overline{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_j}\right)_{xx}^2}_0 c_j(v_j+1) = \frac{E^2}{15}c_j(v_j+1)\{3A_{1j}^2 - 4B_{1j}\},\\ |M_{yx}|^2(v_j, v_j+1) &= E^2\overline{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_j}\right)_{yx}^2}_0 c_j(v_j+1) = \frac{E^2}{15}c_j(v_j+1)\{A_{1j}^2 - 3B_{1j}\}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

[1]) Eine Ausnahme bilden die Wasserstoffverbindungen wie NH_3 und CH_4; bezüglich derselben vgl. unten.

[2]) Vgl. z. B. J. Cabannes, La Diffusion moléculaire de la lumière.

[3]) Die Größe $A^2 - 3B$ kann als Maß der Anisotropie des Tensors dienen.

Für den Übergang $v_j \to v_j + 1$ (antistokessche Linie) ist in (6) $v_j + 1$ durch v_j zu ersetzen.

Die Intensitäten ergeben sich aus (6) in bekannter Weise durch Multiplikation mit der Zahl der Atome im Anfangszustand v_j und Übergang von den Momenten zu den Energien, wobei der für die Frequenzabhängigkeit wichtige Faktor $(\nu \pm \nu_j)^4$ entsteht. Da die dem Sprung $\Delta v_j = \pm 1$ entsprechende Streustrahlung für alle Anfangszustände v_j die gleiche Frequenz $\nu \mp \nu_j$ besitzt (die Anharmonizität, derentwegen dies nicht genau zutrifft, bewirkt meist bloß eine Verbreiterung der Linien), so ist, um die Gesamtintensität einer Linie zu erhalten, noch über den Anfangszustand v_j zu summieren. Dies gibt

$$I(\nu - \nu_j) = \frac{64\,\pi^4}{3\,c^3}(\nu - \nu_j)^4 \{4A_{1j}^2 - 7B_{1j}\} \frac{\sum_{v_j=0}^{\infty}(v_j+1)\,e^{-\frac{(v_j+\frac{1}{2})h\nu_j}{kT}}}{\sum e^{-\frac{(v_j+\frac{1}{2})h\nu_j}{kT}}}$$

$$= \frac{64\,\pi^4}{3\,c^3}(\nu - \nu_j)^4 \{4A_{1j}^2 - 7B_{1j}\} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}} \qquad (7)$$

und entsprechend für die antistokessche Linie[1])

$$I(\nu + \nu_j) = \frac{64\,\pi^4}{3\,c^3}(\nu + \nu_j)^4 \{4A_{1j}^2 - 7B_{1j}\} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \qquad (7\,a)$$

Wie (7) zeigt, nimmt nicht nur die Intensität der antistokesschen, sondern auch die der Stokesschen Linien mit der Temperatur zu. Dies erklärt sich daraus, daß die höheren Schwingungszustände mehr streuen [Faktor c_j in (6)!]. Die Form der Temperaturabhängigkeit deckt sich mit der von Tamm[2]) für Kristalle auf Grund der Vorstellung des Zusammenstoßes von Licht- und elastischen Quanten abgeleiteten.

Ferner erkennt man aus (7) und (7a), daß sich in der vorliegenden Darstellung Stokessche und anti-Stokessche Linien nur durch ν^4- und Boltzmannfaktor unterscheiden. Die weitere, durch die Dispersion hervor-

[1]) Hier ist $\Sigma v_j e^{\frac{(v_j+\frac{1}{2})h\nu_j}{kT}}$ zu bilden.

[2]) I. Tamm, ZS. f. Phys. **60**, 345, 1930.

gerufene Asymmetrie[1]) tritt hier erst bei Berücksichtigung des Einflusses der Geschwindigkeiten $\dot{q}$ auf, den wir vernachlässigt haben[2]).

Der Depolarisationsgrad schließlich wird

$$\varrho = \frac{\overline{|M_{yz}|^2}}{\overline{|M_{xz}|^2}} = \frac{A^2 - 3B}{3A^2 - 4B}. \tag{8}$$

Entsprechende Formeln erhält man aus (3) und (5) für die Ober- und Kombinationstöne, wobei für A und B jeweils die Invarianten der Tensoren der betreffenden Ableitungen von α zu setzen sind. Insbesondere bleibt (8) auch für diese gültig, ebenso wie für die unverschobene Streustrahlung; jedoch besteht zwischen der Polarisation der unverschobenen und der Ramanlinien ein sehr wesentlicher prinzipieller Unterschied. Während nämlich die Komponenten des für die erstere charakteristischen Tensors α, wie aus ihrer physikalischen Bedeutung klar ist, nur positive Werte annehmen können und daher auch die drei Hauptwerte α_1, α_2, α_3 stets positiv sind, gilt dies nicht mehr für den Tensor der Ableitungen, da die Polarisierbarkeit infolge der Kernbewegung sowohl zu- als auch abnehmen kann und daher das Vorzeichen der Komponenten bzw. der Hauptwerte beachtet werden muß [wegen der in (3) auftretenden willkürlichen Phasen hat hierbei nur der Vorzeichen*unterschied* der Hauptwerte Bedeutung]. Dies hat zur Folge, daß der Maximalwert des Depolarisationsgrades in den beiden Fällen verschieden ist. Für die unverschobene Streustrahlung (Hauptwerte *gleiches* Vorzeichen) wird er für den Fall $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$ erreicht: $A = \alpha_1$, $B = 0$, $\varrho = \frac{1}{3}$ (für natürliches Einfallslicht $\frac{1}{2}$). Beim Ramaneffekt hingegen, wo ungleiches Vorzeichen der Hauptwerte möglich ist, können höhere Depolarisationsgrade auftreten; das Maximum wird durch den Fall $a_1 = -(a_2 + a_3)$ gegeben, hier ist $A = 0$, $\varrho = \frac{3}{4}$ (für natürliches Licht $\frac{6}{7}$). Die untere Grenze wird in allen Fällen bei Gleichheit der drei Hauptwerte erreicht, der Tensor wird dann zum Skalar, $A^2 = 3B$ und $\varrho = 0$[3]).

Eine gesonderte Betrachtung erfordert der Fall der *entarteten* Schwingungen. Bei diesen ist die vorstehend durchgeführte Mittelung, die von

[1]) G. Placzek, ZS. f. Phys. **58**, 585, 1929.

[2]) Dies ist mit unseren Voraussetzungen konform, denn auch aus den strengen Formeln verschwindet die Asymmetrie, wenn, wie oben vorausgesetzt, $\nu_k \ll \nu_e - \nu$.

[3]) Es sei hier darauf hingewiesen, daß bereits die von Cabannes im Rahmen der klassischen Maxwellschen Theorie entwickelte Theorie der „battements optiques" (Trans. Faraday Soc. **25**, 800, 813, 1929) die Grenzen 0 und 6/7 für den Depolarisationsgrad der Ramanlinien liefert; allerdings auf Grund von Annahmen, die uns nicht notwendig scheinen.

(3) zu (6) und (8) führt, nicht mehr anwendbar, da entartete Schwingungen mit einem Sprung der Rotationsquantenzahl verbunden sind, es daher hier nicht mehr möglich ist, das Molekül — wie im vorhergehenden nötig — während der Schwingung im Raume festgehalten zu denken. Vielmehr ist die Änderung der Rotationsquantenzahl zu berücksichtigen, was durch Übertragung der für den reinen Rotationsramaneffekt gültigen Resultate[1]) geschehen kann. Diese führen zu hohen Depolarisationsgraden [$\varrho = \frac{3}{4}$ für polarisiertes, $\frac{6}{7}$ für natürliches Einfallslicht[2])]. Die sehr häufig in der Nähe von 1 liegenden Depolarisationsgrade von Ramanlinien können somit durch zwei verschiedene Ursachen hervorgerufen werden[3]): 1. Die Polarisierbarkeit ändert sich bei der betreffenden Schwingung längs verschiedener Richtungen im Molekül in verschiedenem Sinne, wobei durch Zufall die Beziehung $a_1 = -(a_2 + a_3)$ angenähert erfüllt ist. 2. Die Schwingung ist entartet.

Wir möchten den letzteren Fall für den weitaus häufigeren halten; die erstere Möglichkeit wird indes im Auge zu behalten sein. Hoher Depolarisationsgrad ist somit nicht die hinreichende, wohl aber die notwendige Bedingung für die Zuordnung der Frequenz einer Ramanlinie zu einer entarteten Schwingung. Da bekanntlich die Einordnung der Schwingungen mehratomiger Moleküle meist recht schwierig ist und die empirischen Daten häufig noch mit verschiedenen Einordnungen verträglich sind, wird die Anwendung des Kriteriums der Polarisation der Ramanlinien bisweilen von Nutzen sein können, wie in § 4 am Beispiel des Tetrachlorkohlenstoffs und ähnlich gebauter Moleküle gezeigt wird.

Für zweiatomige Moleküle nehmen, wegen der Symmetrie um die Kernverbindungsachse, die Formeln (6) und (7) eine noch etwas einfachere Gestalt an; sind α und β die Polarisierbarkeiten in Richtung und senkrecht zur Kernverbindungsachse, so wird $A_0 = \alpha + 2\beta$, $B_0 = 2\alpha\beta + \beta^2$; das Analoge gilt für die Ableitungen, wobei der Umstand, daß ihre Hauptachsenrichtungen mit denen von α übereinstimmen, noch eine weitere

[1]) Vgl. C. Manneback, l. c.; M. Muskat, Phys. Rev. **35**, 1262, 1930.

[2]) Diese Werte könnten sich bei Berücksichtigung der Wechselwirkung von Schwingung und Rotation sowie des asymmetrischen Kreisels vielleicht noch etwas verschieben.

[3]) Hierbei ist, wie durchwegs in der vorliegenden Arbeit, angenommen, daß die Ramanlinien einer *Schwingung* entsprechen. Rotationsübergänge äußern sich, abgesehen von zweiatomigen Molekülen und einigen Wasserstoffverbindungen, nicht durch trennbare Linien, sondern durch die sowohl Rayleigh- als auch Ramanlinien umgebenden „wings", deren Auftreten und fast vollständige Depolarisation zuerst von Raman und Krishnan festgestellt worden ist.

Vereinfachung bewirkt. Zum Vergleich mit den Ergebnissen von Mannebeck[1]) setzen wir

$$\alpha - \beta = \gamma, \qquad \frac{\alpha + 2\beta}{3} = \mu,$$

$$R\left(\frac{\partial \mu}{\partial R}\right)_0 = \mu', \quad R\left(\frac{\partial \gamma}{\partial R}\right)_0 = \gamma',$$

$$\varkappa^2 = \frac{2c}{R^3} = \frac{h}{4\pi^2 \mu \nu},$$

(R Kernabstand), dann wird (6):

$$\left.\begin{aligned} \overline{|M_{xx}|^2}(v, v-1) &= E^2 \varkappa^2 \frac{v}{2}\left(\mu'^2 + \frac{4\gamma'^2}{45}\right), \\ \overline{|M_{yx}|^2}(v, v-1) &= E^2 \varkappa^2 \frac{v}{2} \cdot \frac{4\gamma'^2}{60}. \end{aligned}\right\} \qquad (6a)$$

Dies entspricht genau den Endformeln (45), (46) der Mannebackschen Arbeit, und zwar der Summe aus den dort getrennt angegebenen Intensitäten für Linienmitte und -flügel (bei Manneback QQ-, PP-, RR-Zweig), die durch die vorliegende Ableitung zusammengefaßt werden[2]). Da die Voraussetzungen der Mannebackschen und der vorliegenden Ableitung im wesentlichen die gleichen sind — mit dem Unterschied, daß Manneback direkt von der Kramers-Heisenbergschen Formel ausgeht und durch sukzessive Umformungen zu seinem Resultat gelangt, während wir von Anfang an an Stelle der detaillierten Beschreibung der Elektronen durch die Übergangswahrscheinlichkeiten die Polarisierbarkeit einführen —, war diese Übereinstimmung auch zu erwarten.

§ 2. Wie aus (6) ersichtlich, können wir als Maß der Intensität der den Grundschwingungen entsprechenden Linien die Größe $\partial\alpha/\partial q_j$ ansehen; durch die Diskussion derselben wollen wir im folgenden Intensitäts- und Auswahlregeln gewinnen. Zunächst wird der allgemeine Unterschied zwischen den Auswahlregeln für Absorption (Ultrarotspektrum) und Ramaneffekt unmittelbar deutlich: Während in Absorption nur Schwingungen auftreten können, die mit Veränderung des *permanenten* elektrischen Moments verknüpft sind, ist für den Ramaneffekt Veränderung des *induzierten* Moments notwendig. Von Brester[3]) ist allgemein die Frage untersucht worden, wie die Symmetrie der Schwingung beschaffen sein muß,

[1]) C. Mannebeck, l. c.

[2]) Durch eine geringfügige Abänderung der Überlegung von S. 88 kann man sie übrigens auch leicht getrennt erhalten.

[3]) J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen, Diss. Utrecht, 1923; vgl. auch ZS. f. Phys. **24**, 324, 1924.

damit sie in Absorption nicht auftritt (inaktiv ist); stellen wir die gleiche Frage für den Ramaneffekt und beschränken wir uns auf die Grundschwingungen[1]), so finden wir die Lösung folgendermaßen.

Wir denken uns ein Molekül, dessen Kerne in jener Weise aus der Gleichgewichtslage verschoben seien, wie es dem Schwingungstyp einer bestimmten Normalschwingung q_j entspricht; das so verzerrte Molekül hat nun zwar im allgemeinen nicht mehr die Symmetrie des unverzerrten, wohl aber gilt für eine beliebige seiner Eigenschaften, die wir als Funktion der Verrückungen betrachten:

$$E(u_1, \ldots, u_{3n}) = E(u_1', \ldots, u_{3n}'), \tag{9}$$

wobei der Strich an den u andeutet, daß auf das (verzerrte) Molekül eine der Symmetrieoperationen des unverzerrten Moleküls angewandt worden ist. Gibt es nun eine Symmetrieoperation, die sämtliche zu q_j gehörigen u in $-u$ verwandelt, und ist die betrachtete Eigenschaft die Polarisierbarkeit α[2]), so wird

$$\alpha(u_1 \ldots, u_{3n}) = \alpha(-u_1, \ldots, -u_{3n}) \tag{10}$$

und wegen des linearen Zusammenhangs zwischen den u und dem zu ihnen gehörigen q_j (das durch die Verrückungen $u_1, \ldots, u_{3n}$ charakterisiert ist)

$$\alpha(q_j) = \alpha(-q_j).$$

An der Stelle des Gleichgewichts ($q_j = 0$) ist in diesem Falle α als Funktion von q_j ein Extremum, somit verschwindet $(\partial\alpha/\partial q_j)_0$ und daher auch die Intensität der betreffenden Ramanlinie. Die Auswahlregel lautet daher: *Es können alle jene Schwingungen im Ramaneffekt nicht als Grundtöne auftreten, bei denen durch irgendeine der Symmetrieoperationen, die die Symmetrie des Moleküls zuläßt, sämtliche zur Normalkoordinate der Schwingung gehörigen Verrückungen ihr Vorzeichen ändern, während ihr Betrag unverändert bleibt.*

Diese Regel ist von sehr allgemeiner Anwendbarkeit und für das Verständnis der Ramanspektren von großer Bedeutung, da sie die Zahl der erlaubten Ramanlinien in manchen Fällen sehr beträchtlich einschränkt (so z. B. beim Äthylen von 10 auf 3, siehe unten). Ihre Anwendung auf eine Reihe von Molekülen und ihr Verhältnis zu einer Symmetriebetrachtung von Schaefer wird in § 8 behandelt.

---

[1]) Vgl. jedoch Anmerkung [1]) S. 94.

[2]) Genauer gesprochen ist nicht die Größe α selbst, sondern ihre Invarianten zu betrachten, da (9) im allgemeinen nur auf diese Anwendung finden kann. Doch ist dies für die vorliegende Überlegung nicht wesentlich.

Erledigt sich auf diese Weise die Frage nach den ausfallenden Ramanlinien[1]), so können wir uns nunmehr der Intensität der auftretenden zuwenden. Zu diesem Zweck ist es nötig, eine Abschätzung von $\partial\alpha/\partial q_j$ zu gewinnen. Der Wert dieser Größe wird durch den Grad der Verzerrung der Elektronenhülle bei der betreffenden Schwingung bestimmt; hierfür wird es nun — ceteris paribus, bei gleicher Schwingungsform — im wesentlichen darauf ankommen, in welchem Maße die streuenden Elektronen durch *mehrere* Kerne beeinflußt werden, da nur dann, wenn dies der Fall ist, eine Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von den Kern*abständen* möglich wird. Durch diese Überlegung gelangt man zu einem Zusammenhang zwischen der Intensität des Ramaneffekts und der Art der chemischen Bindung, den wir im folgenden etwas genauer verfolgen wollen.

Wir gehen zunächst aus vom Fall des extrem polaren Moleküls, aufgebaut aus abgeschlossenen Ionen, die nicht miteinander in Wechselwirkung stehen. Die Polarisierbarkeit eines solchen Moleküls setzt sich additiv aus den Refraktionsäquivalenten der Ionen zusammen[2]), sie ist daher unabhängig von den Abständen der Kerne und somit gibt es keinen Ramaneffekt.

Zu einem weiteren Typ von Verbindungen gelangen wir, wenn wir wechselseitige Beeinflussung der Ionen zulassen. Ist dieselbe so schwach, daß wir sie durch ein homogenes Feld darstellen können, so gelangen wir zu Molekülmodellen, wie sie in früherer Zeit von Heisenberg, Hund u. a.[3]) auf Grund der Vorstellung des isotropen polarisierbaren Ions entwickelt worden sind. Die Polarisierbarkeit ist hier nicht mehr additiv, da an jedem Ion das Feld der von der äußeren Welle in den umgebenden Ionen induzierten Dipole mit angreift und dieses je nach Konfiguration und Abständen der Ionen und Lage des Moleküls zum äußeren Felde verschieden ist. Auf Grund dieser Vorstellung ist versucht worden, Brechungsindex und Depolarisationsgrad des unverschobenen Streulichts von Molekülen aus den Ionenrefraktionen und -abständen zu berechnen[4]); von Bragg[5]) ist die

---

[1]) Die gleiche Auswahlregel gilt auch für die geraden Obertöne, wie man durch Diskussion des Integrals in Anmerkung [1]), S. 87, leicht erkennt.

[2]) In vollkommener Strenge gibt es wohl Moleküle dieser Art nicht; doch wird der betrachtete Fall durch manche Moleküle des im folgenden diskutierten Typs sehr angenähert erreicht; vgl. K. Fajans u. G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.

[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **26**, 196, 1924; F. Hund, ebenda **31**, 81, 1925; **32**, 1, 1925; Leipziger Vorträge 1929, S. 78.

[4]) Zusammenfassende Übersicht bei K. L. Wolf, G. Briegleb u. H. A. Stuart, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 163, 1929; J. Cabannes, La diffusion moléculaire de la lumière.

[5]) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 370, 1924; **106**, 340, 1924

gleiche Vorstellung zu seiner bekannten Berechnung der Doppelbrechung des Kalkspats verwandt worden. Ebenso ist hier nun die Intensität des Ramaneffekts berechenbar; man hat α als Funktion der (konstanten) Ionenrefraktionen und der Abstände in einem beliebig verzerrten Molekül darzustellen und dann jene Kombination der Verrückungen zu wählen, die gerade einer Normalschwingung entspricht; durch Differentiation ergeben sich dann die für den Ramaneffekt charakteristischen Größen.

So erhält man z. B. für zweiatomige Moleküle (α_I, α_{II} Polarisierbarkeiten der Ionen, die übrigen Bezeichnungen wie auf S. 92):

$$\alpha = \frac{\alpha_I + \alpha_{II} + \frac{4\alpha_I\alpha_{II}}{R^3}}{1 - 4\frac{\alpha_I\alpha_{II}}{R^6}},$$

$$\beta = \frac{\alpha_I + \alpha_{II} - \frac{2\alpha_I\alpha_{II}}{R^3}}{1 - \frac{\alpha_I\alpha_{II}}{R^6}},$$

und hieraus

$$\mu' = -(\alpha_I + \alpha_{II}) \cdot \frac{12\alpha_I\alpha_{II}}{R^6}, \tag{11}$$

$$\gamma' = -18\,\frac{\alpha_I\alpha_{II}}{R^3}\left(1 + \frac{\alpha_I + \alpha_{II}}{R^3}\right).$$

Dies in (6a) eingesetzt, ergibt Intensität und Polarisation[1]).

Bei Anwendung dieser Vorstellung erscheint jedoch Vorsicht geboten, da sie nur bei geringer Wechselwirkung der Ionen Gültigkeit beanspruchen darf; ein Erfolg ist daher nur in jenen Fällen zu erwarten, wo diese Voraussetzung einigermaßen erfüllt ist. Dies wird vielleicht gerade noch bei Verbindungen wie CS_2, CO_2, N_2O der Fall sein; hier ergab auch die Berechnung des Depolarisationsgrades der unverschobenen Streustrahlung durch Ramanathan[2]) gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, und Intensitätsmessungen an den Ramanlinien wären daher von Interesse.

[1]) Setzt man $\alpha_I = \alpha_{II}$, so lassen sich μ' und γ' durch μ und γ ausdrücken. Geht man hierauf in (6a) zum Grenzfall unendlich hoher Quantenzahlen über und vernachlässigt eine Reihe von Termen, so erhält man Formeln von ähnlichem Typ wie die klassische Theorie von Cabannes (Trans. Faraday Soc. **25**, 800, 1929; vgl. auch J. Cabannes u. Y. Rocard, Journ. de phys. **10**, 52, 1929), in der die Intensität des Ramaneffekts durch Brechungsindex und Anisotropie (Depolarisationsgrad der *un*verschobenen Streustrahlung) ausgedrückt erscheint. In der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Darstellung indes ist die Intensität nur in dem eben erwähnten speziellen Falle durch diese beiden Größen ausdrückbar.

[2]) Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 684, 1925.

Ist die Wechselwirkung der Ionen nicht mehr schwach, so kann sie nicht mehr durch ein homogenes Feld angenähert werden; dies hat zur Folge, daß auch die Ionenrefraktionen selbst nicht mehr als konstant angesehen werden können und die Polarisierbarkeit des Moleküls bei der Schwingung nicht allein durch die Veränderung der Ionenabstände, wie in (8), sondern außerdem durch die Änderung der Ionenrefraktionen beeinflußt wird. Ist insbesondere das Kation klein und von geringer Polarisierbarkeit, so dringt es in die Hülle eines Anions ein, wodurch dessen Polarisierbarkeit (Refraktion) stark herabgesetzt wird; eine Verrückung aus der Gleichgewichtslage hat hier daher eine starke Veränderung der Polarisierbarkeit zur Folge, wie man auch explizit an dem von Unsöld[1]) durchgerechneten Beispiel des Wasserstoffmolekülions verifizieren kann. Es ist hier somit intensiver Ramaneffekt zu erwarten. Da die Schwingungen dieses Typs von Molekülen, zu dem die meisten Wasserstoffverbindungen zu rechnen sind, in der Regel, wie aus seiner Natur unmittelbar ersichtlich, mit starker Veränderung des permanenten elektrischen Moments verbunden sind (vgl. z. B. HCl), dürfte sich auf diese Weise die in manchen Fällen recht weitgehende Übereinstimmung zwischen Raman- und Ultrarotspektrum verstehen lassen, wie sie z. B. bei einigen Kohlenwasserstoffen, die gerade die ersten auf Ramaneffekt untersuchten Verbindungen waren, vorliegt[2]).

Gehen wir nunmehr von diesen Verbindungen, die bereits einen Übergang zur homöopolaren Bindung darstellen, zu den streng homöopolaren Molekülen über, so liegt bei diesen der Sachverhalt so, daß die gleichen Elektronen, die Streuung und Ramaneffekt hervorrufen, auch für die chemische Bindung verantwortlich sind. Jedes dieser Elektronen wird somit von zumindest *zwei* Kernen in gleich starker Weise beeinflußt, daher hier große Empfindlichkeit gegen Veränderung von deren Abstand und somit der stärkste Ramaneffekt zu erwarten ist.

Die vorliegenden Betrachtungen werden durch die Erfahrung in vollkommener Weise bestätigt: an Hand eines großen Materials ist Krishna-

[1]) ZS. f. Phys. **43**, 563, 1927.

[2]) Diese Übereinstimmung konnte in der ersten Zeit der Ramanuntersuchungen eine Reihe von Forschern zu der Auffassung führen, daß jeder Ramanlinie eine Ultrarotfrequenz entsprechen müsse, was auf Grund des damals vorliegenden Materials im großen und ganzen vertretbar war. Nachdem einerseits die Erweiterung des Erfahrungsmaterials, andererseits die Heranziehung der Dispersionstheorie, nach der a priori keinerlei Zusammenhang zwischen Raman- und Ultrarotintensität besteht, die Unhaltbarkeit dieser Auffassung gezeigt hatte, war die erwähnte Übereinstimmung nicht mehr recht verständlich; sie dürfte in der obigen Überlegung ihre Aufklärung finden.

murti[1]) rein empirisch zu dem Schluß gelangt, daß der Ramaneffekt bei heteropolaren Molekülen nicht vorhanden oder schwach, bei homöopolaren stark ist; weitere Bestätigungen sind von Braune und Engelbrecht[2]) erbracht worden[3]).

Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß auf die Intensität des Ramaneffekts im wesentlichen zwei Faktoren von Einfluß sind:

1. Die chemische Bindung in dem eben erläuterten Sinne.

2. Die Schwingungsform: in jenem Grade, in dem die zu einer Normalschwingung gehörende Kombination der Verrückungen sich dem durch (10) gegebenen Symmetrietyp nähert, wird die Intensität der entsprechenden Ramanlinie herabgesetzt, um schließlich, wenn (10) erfüllt ist, ganz zu verschwinden.

Im folgenden soll am Beispiel einer Reihe von Molekülen gezeigt werden, wie durch die Anwendung der vorhergehenden Überlegungen das Verständnis der Ramanspektren erreicht werden kann und in welcher Weise Intensitäts- und Polarisationsmessungen an Ramanlinien als Hilfsmittel zur Auffindung oder Überprüfung des Niveauschemas der Schwingungen mehratomiger Moleküle zu verwenden sind.

§ 3. 1. Tetrachlorkohlenstoff. Das Ramanspektrum von CCl_4 besteht aus den vier intensiven Linien 219, 314, 459, 773, deren letzte doppelt ist, und der äußerst schwachen, breiten Linie 1539. Einordnungen sind von Langer[4]), Marvin[5]), Schaefer[6]) und Bhagavantam[7]) versucht worden. Die beiden ersten müssen außer Betracht bleiben, da die Langersche Einordnung durchwegs Grundtöne vermeidet und somit mit den Intensitätsregeln in Konflikt kommt, während Marvin, wie bereits Schaefer betont hat, der von Dennisson[8]) durchgeführten Untersuchung der Normalschwingungen nicht Rechnung trägt. Somit bleiben nur die Versuche von Schaefer und Bhagavantam übrig, die beide unter Zu-

[1]) Ind. Journ. of Phys. **5**, 113, 1930.
[2]) ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 1, 1930; **11**, 409, 1931.
[3]) Bei Krishnamurti, dessen Material sich auf feste Substanzen bezieht, ist der Zusammenhang zum Teil auch noch ein indirekter und durch die Kristallstruktur (Schwingungsform) bedingt, worauf im Zusammenhang mit dem Ramaneffekt an Kristallen noch näher eingegangen werden soll.
[4]) R. M. Langer, Nature **123**, 345, 1929.
[5]) H. H. Marvin, Phys. Rev. **33**, 952, 1929.
[6]) Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930.
[7]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **5**, 73, 1930.
[8]) D. M. Dennisson, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925.

grundelegung der Dennissonschen Resultate unternommen sind, aber zu verschiedenen Ergebnissen gelangen. Tabelle 1 zeigt die beiden Zuordnungen.

Tabelle 1. Ramanspektrum von CCl_4.

	Bhagavantam	Schäfer
219	ν_3	ν_2
314	ν_1	ν_4
459	ν_4	ν_1
758	ν_2	ν_3
789		
1539	?	$2\nu_3$

Die Dennissonsche Rechnung ergibt für das Tetraedermodell, das hier zugrunde zu legen ist, vier Grundschwingungen, hiervon eine einfach (ν_1); eine doppelt (ν_2) und zwei dreifach entartet (ν_3, ν_4). Zwischen diesen vier Frequenzen besteht eine Relation, die somit eine Kontrolle für die Richtigkeit der Zuordnung gestattet. Sie ist jedoch in beiden Fällen angenähert erfüllt. Hingegen ermöglicht die Untersuchung der Polarisation der Ramanlinien eine sofortige Entscheidung. Die Schwingung ν_1 besteht in einer symmetrischen Kontraktion des durch die Cl-Atome gebildeten Tetraeders, wobei das C-Atom im Schwerpunkt ruht, das Molekül behält somit während der Schwingung Tetraedersymmetrie. Für diese Symmetrie nun reduziert sich der Tensor α auf einen Skalar, und da die Symmetrie bei der Schwingung erhalten bleibt, gilt das Gleiche auch für $(\partial\alpha/\partial q_1)_0$. Hieraus folgt aber, daß die dieser Schwingung entsprechende Ramanlinie linear polarisiert sein muß (vgl. § 1). Die drei übrigen Schwingungen sind entartet, die ihnen entsprechenden Linien müssen demnach hohen Depolarisationsgrad besitzen. Die Messungen[1]) ergeben nun der in Tat für die Linien 219, 314, 758, 789 Depolarisationsgrade, die nur wenig kleiner als 1 sind, für die Linie 459 hingegen fast vollständige lineare Polarisation ($\varrho = 0{,}05$). Diese Linie entspricht somit der Kontraktionsschwingung und nicht, wie Bhagavantam vermutet, der Schwingung ν_4.

Es führen demnach die Ergebnisse der Polarisationsmessungen zu einer Bestätigung der Schaeferschen Zuordnung, deren Gültigkeit für alle Tetrahalogenide, deren Schwingungsspektren durchweg dem des CCl_4 analog sind, zu erweitern sein dürfte. Bei $SnCl_4$ wird dies durch die eben-

[1]) J. Cabannes, Trans. Faraday Soc. 25, 813, 1929; G. Placzek u. W. R. van Wijk, ZS. f. Phys. 67, 582, 1931. Eine kritische Diskussion der übrigen Messungen findet sich in der letzteren Arbeit.

falls bereits gemessenen Depolarisationsgrade [1]) bestätigt. Auf die Diskussion der bei der SO_4-Gruppe vorliegenden Verhältnisse wird im Zusammenhang mit dem Ramaneffekt an Kristallen zurückgekommen.

2. Die Gruppe AB_2. Die Gruppe AB_2 besitzt drei Eigenschwingungen. Im Falle linearer Struktur nehmen diese die in Fig. 1 dargestellte Form an. Die Schwingung ν_2 kann im Ultraroten nicht auftreten. Die Anwendung der Auswahlregel des § 2 zeigt, daß die Schwingungen ν_1 und ν_3 die durch (10) geforderte Symmetrie besitzen; die Symmetrieoperation, die die Umkehrung sämtlicher Verrückungen bewirkt, ist eine einfache Drehung um 180^0. ν_1 und ν_3 sind daher im Ramaneffekt verboten. In der Tat fehlen diese beiden Frequenzen im Ramanspektrum aller jener Moleküle, aus deren dielektrischem Verhalten und Ultrarotspektrum auf stabförmigen Bau zu schließen ist [2]) [CO_2 [3]), CS_2 [4]), N_2O [5])]; bei SO_2 hingegen, dem gewinkelte Struktur zukommt, wodurch die Auswahlverbote sowohl für Absorption als auch für Ramaneffekt wegfallen, treten alle drei Frequenzen auf [5]), in Übereinstimmung mit dem ultraroten Absorptionsspektrum [6]).

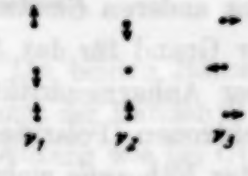


Fig. 1.
Eigenschwingungen des stabförmigen Moleküls AB_2.

Schaefer hat versucht, das Ausfallen von Ramanlinien, insbesondere der Frequenz ν_3 von CO_2, in der folgenden Weise zu begründen [7]): Der Ramaneffekt trete nur bei anharmonischer Bindung auf; bewegten sich aber nun bei einer Schwingung die Atome in symmetrischen Kraftfeldern, so müßte in der potentiellen Energie das in den Verrückungen kubische Glied verschwinden und erst das (viel schwächere) Glied mit der vierten Potenz könnte eine Anharmonizität erzeugen. Dies hätte zur Folge, daß, ebenso wie im ultraroten Absorptionsspektrum der erste Oberton, im Ramaneffekt der Grundton verschwinden müsse.

---

[1]) J. Cabannes, siehe Anm. 1.

[2]) Diskussion und Literatur bei F. I. G. Rawlins, Trans. Faraday Soc. **25**, 925, 1929; C. P. Snow, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 294, 1930; R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 173, 1930.

[3]) R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

[4]) A. S. Ganesan u. S. Venkatesvaran, Nature **124**, 57, 1929; vgl. auch S. Bhagavantam, Nature **126**, 995, 1930.

[5]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **5**, 35, 1930; R. G. Dickinson u. S. S. West, Phys. Rev. **35**, 1126, 1930.

[6]) C. R. Bailey, A. B. D. Cassie, W. R. Augus, Nature **126**, 59, 1930.

[7]) Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum, Berlin, Julius Springer, 1930; Der Ramaneffekt, Fortschr. Chem. Phys. u. phys. Chem., Bd. 20, Heft 6, 1930; vgl. auch Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **54**, 153, 1929.

Da diese Betrachtung bereits in die Literatur übergegangen zu sein scheint[1]), sei hier das Folgende bemerkt: Zweifellos ist Ramaneffekt nur bei anharmonischer Bindung möglich; da aber, wie bereits betont, unter den gewöhnlichen Bedingungen die Streuung nicht durch die Kerne, sondern durch die Elektronen erfolgt, kommt es für seine Intensität nicht auf die Bindung der Kerne, sondern auf die der *Elektronen* an. (Deren Bindung ist aber bekanntlich von der harmonischen so weit entfernt, daß der Begriff der Anharmonizität bei ihr überhaupt nicht mehr sinnvoll scheint.) Die Anharmonizität der Kernschwingung ist somit für die Intensität des Ramaneffekts vollkommen belanglos; sie könnte nur dann von Einfluß werden, wenn man etwa versuchen wollte, durch Einstrahlung mit ultrarotem Licht in unmittelbarer Nähe einer Absorptionsstelle tatsächlich Kernstreuung zu erhalten. Die hierbei auftretende Strahlung würde dann ganz anderen Gesetzmäßigkeiten folgen als der gewöhnliche Ramaneffekt. Der Grund für das Ausfallen von Ramanlinien ist somit nicht im Fehlen einer Anharmonizität, sondern darin zu erblicken, daß die Bindung der Elektronen (Polarisierbarkeit) durch die betreffende Normalschwingung in erster Näherung nicht beeinflußt wird $[(\partial\alpha/\partial q_j)_0 = 0]$. Die Schaefersche Betrachtung führt auch experimentell zu Widersprüchen, so z. B. gerade im Falle von CO_2: Die Schwingung ν_1 ist nach Schaefer[2]) *nicht* „kraftsymmetrisch", trotzdem fehlt sie im Ramanspektrum, wie dies von unserer Regel gefordert wird. Allgemein ist wohl die Forderung der „Bewegung in symmetrischen Kraftfeldern" als ein Spezialfall der Symmetrieforderung des § 2 aufzufassen.

Das Ramanspektrum des N_2O ist mit der Anwendung der Auswahlregel vollkommen aufgeklärt; es besteht nur aus der Linie 1281, deren Frequenzen im Ultraroten[3]) als Differenz der Banden 3487 und 2223 auftreten, denen nach Snow[3]) die Frequenzen $\nu_1 + \nu_2$ und ν_1 zukommen. Die Ramanlinie entspricht daher, wie zu erwarten, der inaktiven Schwingung ν_2.

Im Ramanspektrum von CO_2 und CS_2 treten zwei Linien auf, die bei CO_2 noch von zwei schwachen Trabanten begleitet sind. Im Ultrarotspektrum von CO_2 finden sich die beiden Linien (1285,1 1387,8) als Differenz der Banden 3612 bzw. 3720 und 2350[4]). Nach der Euckenschen Zu-

[1]) Vgl. z. B. M. Born u. P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, S. 282. Berlin, Julius Springer, 1930.

[2]) Das ultrarote Spektrum, S. 231.

[3]) C. P. Snow, l. c.

[4]) Es sei hier, zur Vermeidung einer bisweilen anzutreffenden mißverständlichen Auffassung, darauf hingewiesen, daß die Ramanfrequenzen durchaus nicht immer als Differenzen von Ultrarotbanden darstellbar sein müssen, da

ordnung[1]) entspricht die letztere Bande der Grundschwingung ν_1, die beiden ersteren der Kombinationsschwingung $\nu_1+\nu_2$, entsprechend einem Übergang $n_1\,0 \to 1$, $n_2\,0 \to 1$ bzw. $n_1\,0 \to 1$, $n_2\,1 \to 2$, so daß die Ramanlinien wieder der inaktiven Frequenz ν_2 entsprächen, wobei, wegen der Anharmonizität, die den Übergängen $0 \to 1$ und $1 \to 2$ entsprechenden Linien getrennt wären. Diese Deutung ist mit den Intensitäten unvereinbar, da die Anzahl der im Zustand 1 befindlichen Moleküle wegen der hohen Schwingungsfrequenz sehr gering ist, in Wirklichkeit aber beide Linien annähernd gleiche Intensität besitzen. Daher ist die Deutung der zweiten Linie und der ihr entsprechenden ultraroten Kombinationsbanden abzuändern. Vielleicht ist die Lösung darin zu suchen, daß 1387 als Oberton der (verbotenen) Grundschwingung ν_3 (672) aufzufassen wäre. Wie schon van Vleck[2]) betont hat, würde die Intensität der Linie bei dieser besonderen Schwingung mit der Deutung als Oberton nicht in Widerspruch stehen.

Genau analog liegen die Verhältnisse bei CS_2. Die beiden Ramanlinien 655 und 800 erscheinen im Ultraroten als Differenzen der Banden 2179 bzw. 2335 und 1522. Versucht man hier die gleiche Deutung wie bei CO_2, so wäre ν_3 etwa 400 zu setzen, womit, wie Tabelle 2 zeigt, das jüngst von Bailey und Cassie[3]) bis 22 μ gemessene Ultrarotspektrum ebensogut darzustellen ist wie mit der von diesen Autoren angenommenen Grundfrequenz 150. Eine direkte Bestimmung von ν_3 durch Erweiterung der

Tabelle 2. Ultrarot- und Ramanspektrum von CS_2.

Ultrarot	Raman	$\nu_3 \sim 150$ (Bailey u. Cassie)	$\nu_3 \sim 400$
—	655	ν_2	ν_2
—	800	$\nu_2+\nu_3$	$2\nu_3$
878	—	$\nu_1-\nu_2$	$\nu_1-\nu_2$
1522	—	ν_1	ν_1
2179	—	$\nu_1+\nu_2$	$\nu_1+\nu_2$
2335	—	$\nu_1+\nu_2+\nu_3$	$\nu_1+2\nu_3$

die zur Streuung merklich beitragenden Übergänge in der Dispersionsformel nicht Ultrarotbanden, sondern Übergängen zu angeregten Elektronenniveaus, also ultravioletter Absorption, entsprechen.

[1]) A. Eucken, ZS. f. Phys. **37**, 714, 1926.

[2]) J. H. van Vleck, l. c. van Vleck diskutiert die Alternative, ob der *gesamte* Ramaneffekt von CO_2 als ν_2 oder als $2\,\nu_3$ aufzufassen sei. Wir sehen indes keinen Grund, an der Deutung der ersten Linie als ν_2 zu zweifeln.

[3]) Nature **126**, 350, 1930.

Absorptionsmessungen nach der langwelligen Seite wäre demnach wünschenswert und könnte Aufschluß bringen[1]).

3. Acetylen. Vor kurzem hat Mecke[2]) den Versuch unternommen, die Spektren des Acetylens und Äthylens einzuordnen. Fig. 2 stellt die Schwingungsformen der fünf Eigenfrequenzen des Acetylens dar; die Anwendung der Auswahlregel zeigt, daß von diesen fünf Frequenzen nur ν_1 und ν_3 im Ramanspektrum auftreten können. (Bei allen anderen ist eine Drehung des Moleküls um 180° der Umkehrung aller Verrückungen äquivalent.) Dies wird durch die Erfahrung bestätigt. Das von Daure gemessene Ramanspektrum[3]) enthält nur die beiden Linien 1960 und 3320. Gerade diese beiden Frequenzen aber sind es, die Mecke mit den Schwingungsformen ν_1 und ν_3 identifiziert.

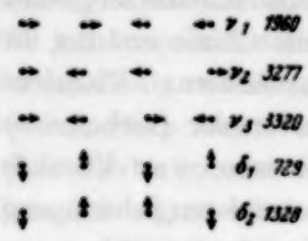


Fig. 2.
Eigenschwingungen des Acetylens nach Mecke.

Dieses Ergebnis stellt somit eine Stütze der Meckeschen Zuordnung dar; trotzdem bleiben gegen den Vorgang bei der Aufstellung der Schwingungsformen Bedenken bestehen: So z. B. wird der Ultrarotbande 13,7 μ die Schwingungsform δ_1 zugeschrieben, die offensichtlich inaktiv ist. Gerade bei den beiden entarteten Schwingungen δ_1 und δ_2 erscheint es fraglich, inwieweit die Verwendung von Normalkoordinaten in Anbetracht der hier besonders starken Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation (H-Kerne!) überhaupt noch sinnvoll bleibt.

4. Äthylen. Das Äthylen (C_2H_4) besitzt zehn Eigenschwingungen; sein Ramanspektrum[4]) enthält drei intensive und zwei schwache Linien. Die Auswahlregel, angewandt auf die in der Fig. 3, S. 183 der Meckeschen Arbeit dargestellten Schwingungsformen, ergibt, daß die Frequenzen ν_2, ν_4, ν_5, δ_1, δ_2, δ_3, δ_5 verboten sind (als Symmetrieoperationen genügen in allen Fällen einfache Drehungen um die Symmetrieachsen des Moleküls)

---

[1]) Nicht ganz verständlich ist der Ursprung der beiden schwachen Trabanten von CO_2. Am nächsten läge eine Erklärung durch Anharmonizität, doch spricht dagegen, daß die beiden Trabanten (von denen der eine auf der lang-, der andere jedoch auf der kurzwelligen Seite der respektiven Hauptlinie liegt) in gleichem Abstand (20,6 Wz.) von ihren Hauptlinien liegen. Bei einem Rotationseffekt (Bjerrumsche Doppelbande) wiederum müßte man im Ramaneffekt symmetrisches Auftreten zu *beiden* Seiten der Hauptlinien erwarten. Auch bei der Linie 655 von CS_2 ist kürzlich ein Trabant gefunden worden (P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **5**, 105, 1930).

[2]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 173, 1930.

[3]) P. Daure, Trans. Faraday Soc. **25**, 825, 1929.

[4]) Dickinson, Dillon, Rasetti, l. c.

und als Grundschwingungen nur ν_1, ν_3 und δ_4 auftreten können. Den letzteren kommen nach Mecke die Frequenzwerte 1342, 3019 und 1623 zu, die tatsächlich gerade den drei starken Ramanlinien entsprechen. Dagegen scheint die Zuordnung der beiden schwachen Ramanlinien nicht annehmbar, denn die Identifikation der Linie 2280 mit ν_5 ist mit der Auswahlregel nicht vereinbar und die Auffassung des Dubletts 3240, 3272 als komplizierter Kombinationston ist wohl etwas künstlich. Wahrscheinlicher scheint uns, daß es sich in beiden Fällen um Obertöne handelt, und zwar im ersten um die Oktave von δ_2 (1444), im zweiten um die Oktave von δ_4 (1623).

Die vorstehenden Beispiele dürften zur Genüge dartun, in welcher Weise Intensitäts- und Polarisationsdaten des Ramaneffekts bei der Diskussion des Aufbaues der mehratomigen Moleküle mit Nutzen zu verwenden sind. Über weitere Anwendungen der vorliegenden Überlegungen, ihre Ausdehnung auf Kristalle und ihren Zusammenhang mit der für die letzteren von Landsberg-Mandelstam-Leontowitsch und Tamm entwickelten Kontinuumstheorie soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

Herrn Prof. H. A. Kramers möchte ich herzlichst für zahlreiche interessante Diskussionen danken.

Über das Reflexionsvermögen von Wasser und Eis im Ultrarot.

Von **M. Weingeroff** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1931.)

Es wurde das Reflexionsvermögen von Wasser für ultrarote Strahlen im Gebiet zwischen 11 und 18 μ und von Eis von 6 bis 15,8 μ gemessen. — Beim Wasser kann die gefundene Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Wellenlänge auf Grund der Theorie der flüssigen Dielektrika von Debye gedeutet werden. — Beim Eis gibt der Verlauf des Reflexionsvermögens mit der Wellenlänge Anlaß zur Vermutung, daß sich in dem untersuchten Spektralgebiet eine Reststrahlschwingung befindet.

Experimentelles. Die Versuchsanordnung, mit welcher die Messungen durchgeführt wurden, bestand prinzipiell in folgendem:

Die Strahlung eines Nernstbrenners J (Fig. 1) wird durch einen Spiegel 1 unter einem Einfallswinkel von ungefähr 12^0 auf die zu untersuchende Oberfläche O reflektiert; die von dieser auf den Spiegel 2 reflektierte

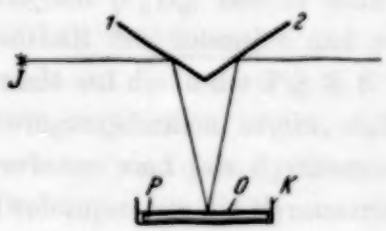


Fig. 1.

Strahlung wird mittels eines Prismenspektrometers zerlegt und auf das Hettnersche Radiometer konzentriert. Um die Schwankungen der Wasseroberfläche durch die Erschütterungen zu vermeiden, wurde in die Wasserschale K eine Spiegelglasplatte P hineingelegt, und nur so viel Wasser eingefüllt, daß dessen Oberfläche sich ungefähr 1 mm über der Glasplatte befand.

Die Eisschicht wurde auf folgende Weise hergestellt: in einer Küvette wurden Äther und feste Kohlensäure gemischt; auf das Gemisch wurde

eine zweite kleine Kupferküvette gestellt, die mit destilliertem Wasser gefüllt war. Nachdem das Wasser gefroren war, wurde etwas Wasser von neuem aufgegossen, das schon mit der Kupferküvette nicht mehr in Berührung kam. Nachdem die zweite Wassermenge gefroren war, wurde die entstandene Schicht mit einem etwas erwärmten Metallspiegel und einem Stück weichen Leders poliert.

Der Eisspiegel war nach 10 Minuten nicht mehr zu gebrauchen, da er dann bereits wieder matt geworden war. Um keinen Fehler in die

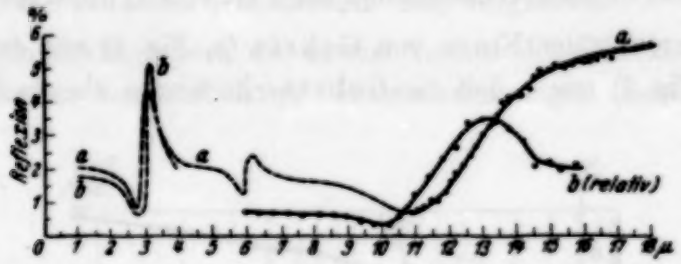


Fig. 2.

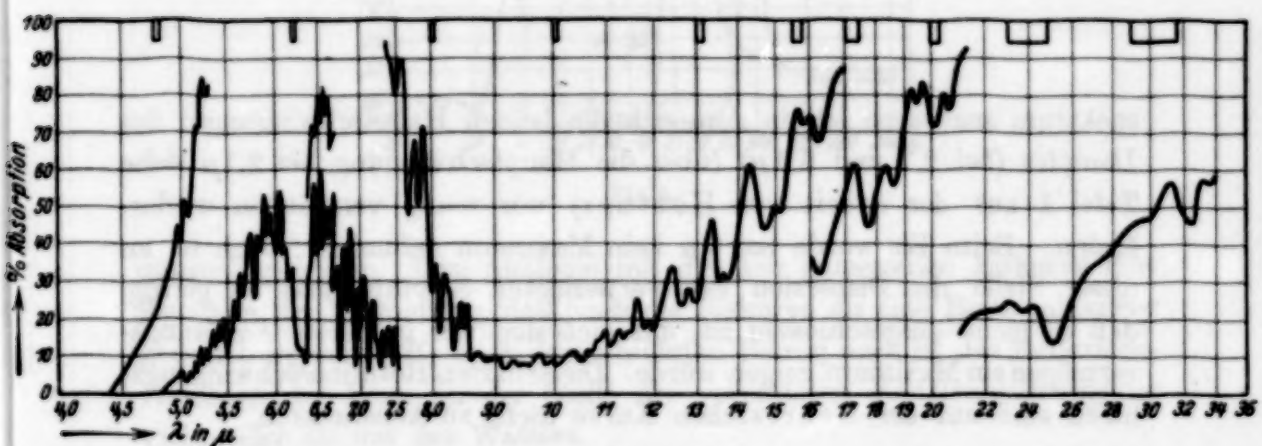


Fig. 3.
Wasserdampfspektrum nach Hettner und nach v. Bahr.

Messungen hineinzubringen, der wegen des Beschlagens und der neuen Polierung des Eises entstehen könnte, wurde von absoluten Messungen des Reflexionsvermögens abgesehen und nur relative Messungen in bezug auf das Reflexionsvermögen bei 11 μ durchgeführt. Sofort nach jeder Messung der Reflexion bei einer bestimmten Wellenlänge wurde auch die Reflexion bei 11 μ gemessen und auf solche Weise die relative Änderung des Reflexionsvermögens bestimmt.

Die erhaltenen Resultate. In der Fig. 2 sind die in der vorliegenden Untersuchung durchgeführten Messungen zusammengestellt. Als Ordinaten sind die gefundenen Werte für das Reflexionsvermögen, als Abszissen die entsprechenden Wellenlängen aufgetragen. Die Kurve *a* entspricht der Reflexion des Wassers, die Kurve *b* (in relativen Einheiten) der des Eises. Die Spaltbreiten entsprachen im Gebiete von 6 μ bis 11 μ — 0,5 μ, von 11 μ bis 14 μ — 0,4 μ und über 14 μ — 0,35 μ. Die gestrichelten Teile der Kurve *a* sind aus der Arbeit von Gehrts[1]) und die Kurve *b* aus der Arbeit von Bode[2]) entnommen. Fig. 3 entspricht dem Absorptionsspektrum vom Wasserdampf nach Hettner[3]) und nach v. Bahr[4]).

Ein Vergleich der Kurve von Gehrts (*a*, Fig. 2) mit der Kurve von Hettner (Fig. 3) zeigt, daß die Gehrtssche Kurve als ein Schwingungs-

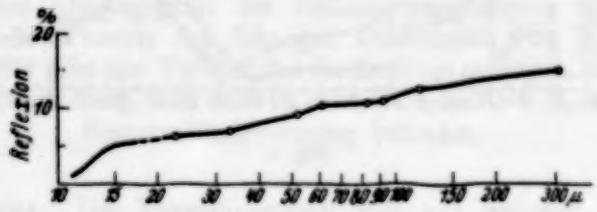


Fig. 4.

spektrum anzusehen ist, in dem sich die beiden Hauptschwingungen des Dampfes (bei 2,7 und 6,3 μ) (über die Hauptschwingung bei 2,7 μ siehe Tafel I aus der Arbeit von Hettner) nur wenig verschoben wiederfinden. Beim Eis wurde bei 6 μ kein Maximum gefunden. Doch ist an dieser Stelle die Dispersion des verwendeten Sylvinprismas so gering, daß es nicht ausgeschlossen ist, daß sich dort bei größerem Auflösungsvermögen ein Maximum zeigen würde. Die scharfen Rotationsschwingungslinien sind auf der Gehrtsschen Kurve nicht zu konstatieren.

---

[1]) F. Gehrts, Ann. d. Phys. **47**, 1059, 1915. Im Jahre 1908 haben Ladenburg und Rubens (Berl. Ber. 1908, S. 274) das Reflexionsvermögen von Wasser im Gebiet von 1 bis 21 μ untersucht; ihre Messungen stimmen im wesentlichen mit den Messungen von Gehrts (der bis 11 μ gemessen hat) und mit den vorliegenden überein Doch scheint es, daß die alten Messungen einen erheblichen Meßfehler haben. Z. B. hat Gehrts kein Maximum bei 4,5 μ gefunden, obwohl er mit einem größeren Auflösungsvermögen gearbeitet hat; auch die vorliegenden Messungen stimmen mit den Messungen von Ladenburg und Rubens nicht vollkommen überein.

[2]) G. Bode, Ann. d. Phys. **30**, 326, 1909.

[3]) G. Hettner, ebenda **55**, 66, 1918.

[4]) E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 731, 1913.

In der Fig. 4 sind die Ergebnisse der Messungen der vorliegenden Arbeit mit den Messungen von Rubens[1]) im logarithmischen Maßstab zusammengestellt.

Aus dem gleichmäßigen Verlauf der Kurve geht hervor, daß der Spektralbereich von 11 bis 18 μ im selben Sinne zu deuten ist, wie das von Rubens untersuchte Gebiet, das heißt als Rotationsspektrum, im Sinne der Theorie der flüssigen Dielektrika von Debye[2]).

In der Fig. 5 sind die Ergebnisse der Messungen an Eis im logarithmischen Maßstab aufgetragen und mit den Ergebnissen für eine Reihe von Stoffen, die Rubens[3]) untersucht hat, verglichen.

Die Eigenschwingungen, die diesen Verlauf des Reflexionsvermögens bedingen, werden bekanntlich als Gitterschwingungen (Reststrahlschwin-

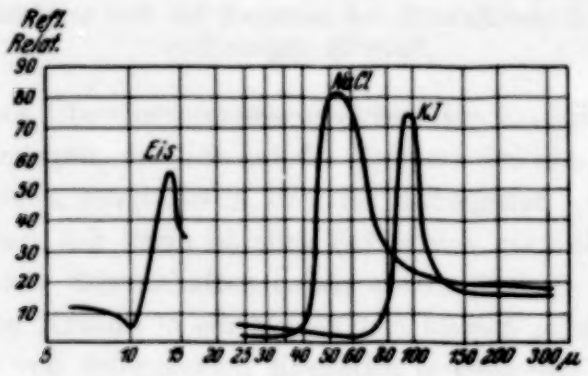


Fig. 5.

gungen) gedeutet. Ihre Analogie mit der hier gemessenen Eiskurve gibt Anlaß zu der Vermutung, daß auch die Eiskurve als eine Reststrahlkurve gedeutet werden darf; auch dem absoluten Betrag nach ist das Reflexionsvermögen des Eises an der Stelle der vermuteten Reststrahlschwingung viel größer als das des Wassers.

Die Vermutung, daß die Eiskurve eine Reststrahlkurve ist, ist im Einklang mit dem Umstand, daß Eis scheinbar ein Ionengitter hat[4]); auch eine ungefähre Schätzung der Wellenlänge, bei der die Gitterschwingungen des Eises liegen, führt im Vergleich zu denjenigen der Alkalihalogenide (Fig. 5) auf Grund des Massenverhältnisses zu einer größenordnungsmäßigen Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis.

---

[1]) H. Rubens, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 315, 1915.
[2]) P. Debye, ebenda **15**, 777, 1913.
[3]) H. Rubens, l. c.
[4]) W. H. Bragg, Proc. Phys. Soc. London **34**, 98, 1922.

Nach den Anschauungen über Para- und Orthowasser[1]) ist zu erwarten, daß im Eis auch eine Rotation der Moleküle stattfinden muß. Diese Erwartung hat Anlaß zu den vorliegenden Messungen gegeben. Doch sind in den vorliegenden Messungen keine Hinweise auf die Existenz von scharfen Rotationsmaxima vorhanden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Hettner für das Thema und die Einführung in die ultraroten Meßmethoden meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, 16. Februar 1931.

---

[1]) K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 296, 1929.

Die Entwicklung des Asterismus in Steinsalzkristallen.

Von **Irena Manteuffel** in Warschau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1931.)

Die Erscheinung des Asterismus in Steinsalzkristallen zeugt in hohem Maße davon, daß der optisch einförmige Kristall aus einem Mosaik von kleinen parallel aufgebauten Kristallen besteht. Es wurde die Entwicklung einzelner Asterismusstrahlen auf Laueaufnahmen verfolgt, und es zeigte sich, daß ihre Entwicklung bei steigender Belastung nicht kontinuierlich fortschreitet; bei einer gewissen Belastung spaltet nämlich der Fleck der gebeugten X-Strahlen zuerst in zwei, dann bei steigender Belastung in mehrere einzelne Punkte auf. Die weitere Steigerung der Belastung hat zur Folge, daß die einzelnen Flecken verwischt werden und sich nach zwei Richtungen ausbreiten, dabei stärker in der Richtung des Primärflecks. Der Zerfall der einzelnen Flecken in einige gesonderte Flecken bekräftigt die Annahme von der Existenz des Kristallmosaik in einem optisch einförmigen Kristall.

Die schlechte Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Berechnungen, die sich auf die Existenz des idealen Raumgitters im Steinsalz stützen, zeugt davon, daß das Raumgitter des Kristalls nicht ideal ist: es lassen sich darin nämlich Serien von parallelen Ebenen aussondern, die andere Eigenschaften haben als die übrigen. Diese Flächen teilen den ganzen Kristall in ein Mosaik von kleinen parallel aufgebauten Kristallen. Die von deformierten Kristallen gewonnenen Laueaufnahmen zeugen davon in hohem Grade. Nach Belastung zeigen die Steinsalzkristalle nämlich die Erscheinung des sogenannten Asterismus, die sich auf Lauediagrammen in der Form von radialen Streifen[1]) äußert. Das Auftreten dieser Streifen ist durch Gleiten und Drehen kleiner Kristalle in einer bestimmten kristallographischen Fläche erklärt worden[2]). Aus dem oben Erwähnten folgt, daß man, um sich über die Bewegung der kleinen Kristalle klar zu werden, die Entwicklung der einzelnen Strahlen verfolgen muß.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, diese Erscheinung näher zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde folgende Apparatur angewendet, welche es ermöglichte, ein X-Strahlenbündel durch den belasteten Kristall durchzuschicken (Fig. 1). Der Hauptteil dieser Apparatur bestand aus zwei koaxialen, eisernen Stangen, deren Enden zwei planparallele Flächen

[1]) A. Joffe u. A. Kirpitschewa, Phil. Mag. **43**, 204, 1922.
[2]) N. Uspenski u. S. Konobejewski, ZS. f. Phys. **16**, 215, 1923.

von 3 mm Durchmesser bildeten. Auf dem Untersatz (*a*) wurde ein kleiner, längs den (100)-Flächen gespalteter Steinsalzkristall von der Dicke $^1/_2$ bis $^2/_3$ mm und dem Querschnitt von 10 bis 12 mm^2 untergebracht.

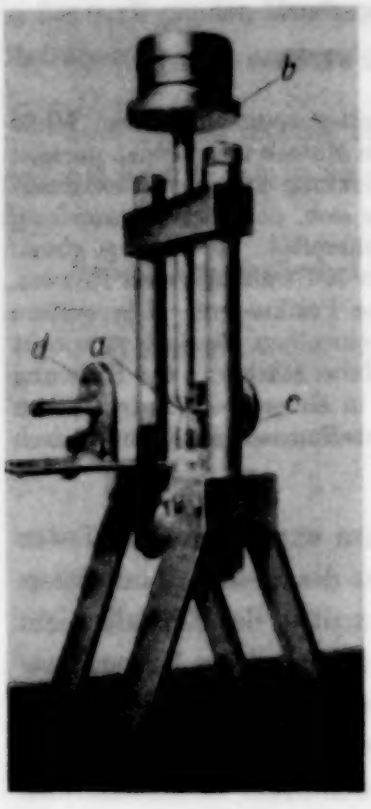


Fig. 1.

Dieser Kristall konnte durch das Auflegen kleiner Gewichte auf die sich auf der oberen Stange befindliche Platte (*b*) in verschiedenem Grade belastet werden.

Das weiße X-Strahlenbündel trat aus einer Röntgenröhre vom Typus Phoenix aus, ging durch den Kollimator (*c*) von $^1/_2$ mm Durchmesser, dann durch den Kristall, und die einfarbigen, am Kristall gebeugten X-Strahlen wurden auf einem Film, der sich in der Kassette (*d*) befand, photographiert.

Eine Serie von Laueaufnahmen wurde auf folgende Weise erhalten. Ein weißes X-Strahlenbündel wurde zuerst durch den unbelasteten, auf dem Untersatz befindlichen Kristall geschickt. Darauf wurde die obere Stange auf den Kristall herabgelassen und wieder eine Aufnahme gemacht; dann wurde der Kristall durch Auflegen der Gewichte auf die obere Platte belastet und bei jeder neuen Belastung ein neues Diagramm erhalten.

Ein Kristall, der bei Belastung einen konstanten Winkel mit dem X-Strahlenbündel bildete, gab auf obenerwähnte Weise folgende Serie von Radiogrammen.

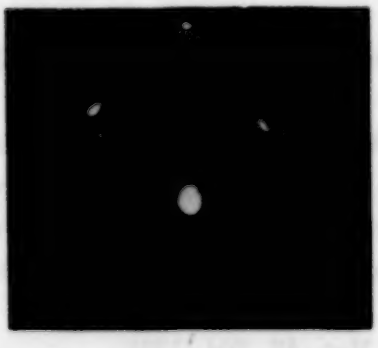


Fig. 2. Ohne Belastung.

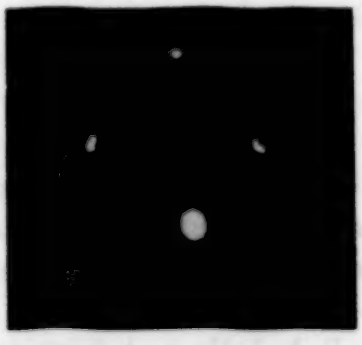


Fig. 3. Belastung: 0,62 kg/mm^2.

Die oben wiedergegebenen Aufnahmen stellen die Entwicklung der einzelnen Strahlen dar. Aus dieser Serie ergibt sich, daß den Hauptpunkt in der Strahlenentwicklung der Moment der Teilung der einzelnen Spuren in getrennte Punkte darstellt. Diese Teilung geschieht nicht sofort, denn Fig. 4 zeigt im Vergleich mit Fig. 5 (dieselbe Belastung des Kristalls pro Quadratmillimeter; verschiedene Zeitdauer der Belastung) doch eine schwache Verschiebung der einzelnen Punkte (Fig. 4a, b, c, d, Fig. 5a′, b′, c′, d′). In jeder Laueaufnahmeserie läßt sich doch bei einer gewissen Belastung die Aufspaltung (Fig. 4) der Flecken bemerken. Im Kristall spiegelt sie sich als eine plötzliche Drehung einer größeren Anzahl kristallographischer Flächen um eine gewisse Rotationsachse wieder. Die zur Spaltung der Flecken der gebeugten Strahlen nötige Belastung ist verschieden

Fig. 4. Belastung: 1,07 kg/mm².

Fig. 5. Belastung: 1,07 kg/mm².

für die verschiedenen Familien der kristallographischen Flächen, wie es Fig. 4 zeigt (der Fleck 1 bei angewendeter Belastung ist kaum verwischt, während die Flecken 2 und 3 schon aufgespalten sind). Fig. 4 und 5 sind bei derselben Belastung des Kristalls, nur in verschiedenen Zeitabständen vom Beginn der Belastung, erhalten worden. Die Fig. 4 und 5 unterscheiden sich nicht in bezug auf die Anzahl der Punkte, in welche sich die einzelnen Flecken aufteilen. Der Unterschied liegt nur in der Intensitätsverteilung und in der Entfernung der Punkte. Aus diesen zwei Aufnahmen ist zu schließen, daß bei gegebener Belastung das Gleichgewicht der Spannungen in dem belasteten Kristall nicht sofort einsetzt; nach dem Zustandekommen der plötzlichen Drehung vergeht noch ein gewisser Zeitraum, bis die Kristallgruppen ihre Gleichgewichtslagen erlangen. Auf den folgenden Aufnahmen, von Fig. 6 beginnend, läßt sich keine weitere Aufspaltung der einzelnen Flecken bei Anwendung immer größerer Belastungen bemerken, dagegen wächst die Schwärzung des Strahles, der die auf-

gespaltenen Flecken vereinigt. Der Strahl verlängert sich mit wachsender Belastung des Kristalls in zwei Richtungen, jedoch nimmt die Schwärzung des Strahles und seine Verlängerung in der Richtung des von der primären Strahlung erzeugten Fleckes schneller zu als in der entgegengesetzten. Auf der letzten Aufnahme der angeführten Serie haben die Strahlen den Primärfleck noch nicht erreicht, da die Punkte weit von ihm lagen und der Kristall bei größerer Belastung zerbrach.

Aus einer Serie von Laueaufnahmen, welche für einen konstanten Winkel mit dem X-Strahlenbündel bildenden Kristall erhalten wurde,

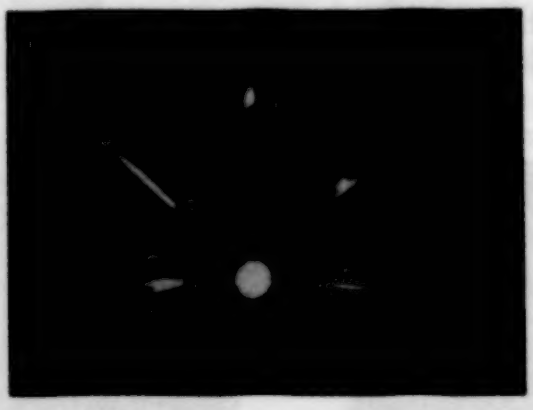


Fig. 6. Belastung: 2,8 kg/mm².

Fig. 7. Belastung: 7,7 kg/mm².

konnte man in bezug auf die allmähliche Deformation des parallelen Kristallmosaik folgendes schließen:

Der Verlauf dieser Umformung ist ungefähr folgender: Für eine gegebene Familie der kristallographischen Flächen gibt es eine bestimmte Belastung, bei welcher die kleinen Kristalle ihr Gleiten und Drehen beginnen. Bei etwas größerer Belastung erfolgt eine plötzliche Drehung größerer Kristall-

gruppen. Bei weiterer Steigerung der Belastung füllt sich der Raum zwischen den großen gegeneinander um bedeutende Winkel gedrehten Kristallblöcken mit kleinen Gruppen sich drehender Kristalle; große Konglomerate zerfallen ebenfalls, worauf die immer gleichmäßigere Schwärzung des ganzen Strahles hindeutet. Zum Schluß erhält man eine solche Belastung, bei welcher das Kristallmosaik der Spannung nicht standhält und der Kristall zerfällt.

Die hier erörterte Theorie der Entstehung eines Asterismusstrahles unterscheidet sich von der von Trillat[1]) aufgestellten, denn bei diesem Verfasser soll ein Asterismusstrahl durch Reflexion eines weißen X-Strahlenbündels an zylindrischen Flächen, in welche die kristallographischen Flächen bei Anwendung äußerer Belastung übergehen, entstehen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski meinen tiefempfundenen Dank für die Wahl des Themas und die mir während meiner Arbeit erteilten Ratschläge auszusprechen.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

---

[1]) J. Trillat, Les Applications des Rayons X. Paris 1930.

Ortsbestimmung eines Elektrons durch ein Mikroskop.

Von **K. F. v. Weizsäcker** in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. April 1931.)

Im folgenden soll ein spezielles Gedankenexperiment zur Bestimmung des Ortes eines Elektrons behandelt werden, nämlich die Abbildung eines mit hinreichend kurzwelligem Licht beleuchteten Elektrons durch ein Mikroskop. Der erste Teil der Arbeit enthält eine kurze anschauliche Diskussion des Experiments. Dabei ergeben sich Schwierigkeiten, die eine strenge Durchrechnung des Problems wünschenswert machen; diese wird im zweiten Teil mit Hilfe der Heisenberg-Paulischen Formulierung der Quantenelektrodynamik durchgeführt. Im dritten Teil werden die Resultate der Rechnung anschaulich diskutiert.

I. Anschauliche Betrachtungen. Vom Standpunkt der klassischen Wellentheorie des Lichtes läßt sich der physikalische Vorgang bei der Abbildung eines Elektrons durch ein Mikroskop folgendermaßen beschreiben: Auf das Elektron, dessen Ort bestimmt werden soll, fällt Licht, etwa in Form einer ebenen Welle, und wird irgendwo, sagen wir im Punkte P, an ihm gestreut (Fig. 1). Ein Teil der dabei entstehenden Kugelwelle durchsetzt die Objektivlinse des Mikroskops und wird durch sie in einem bestimmten Punkte P', dem Bildpunkt von P, wieder vereinigt. Wenn man die Lage von P' irgendwie feststellt, kann man daraus nach den Gesetzen der Optik die Lage von P berechnen, d. h. den Ort des Elektrons bestimmen.

In der Quantentheorie wird der Sachverhalt anschaulich wesentlich komplizierter, da wir hier auch die korpuskularen Eigenschaften des Lichtes berücksichtigen müssen.

Wir betrachten den einfachsten und interessantesten Fall, daß nur ein einziges Lichtquant an dem Elektron gestreut wird und durch die Linse geht. Wieweit die Annahme, dieses Experiment sei nach der Quantentheorie zur Ortsmessung geeignet, gerechtfertigt ist, soll im zweiten Teil dieser Arbeit durch eine quantenelektrodynamische Rechnung gezeigt werden; obwohl man nämlich korrespondenzmäßig erwarten muß, daß eine Abbildung durch ein einzelnes Lichtquant genau so möglich sein muß wie durch viele, so ist doch die anschauliche Diskussion des Experiments nicht völlig trivial.

Zunächst folgt aus der Benutzung eines *einzelnen* Lichtquants eine einschränkende Bedingung: Um die Ankunft des Lichtquants im Bild-

punkt festzustellen — von einer „Wiedervereinigung eines Strahlenbündels" kann man hier nicht gut sprechen —, muß es durch eine photographische Platte oder einen Szintillationsschirm S absorbiert werden, der sich genau in der Bildebene befindet, in der der Bildpunkt liegt. D. h., da der Schirm von vornherein festgelegt ist, muß sich das Elektron von Anfang an mit hinreichender Genauigkeit in einer bestimmten Ebene befinden, wenn man ein „scharfes Bild" erhalten, d. h. aus der Lage des Punktes P', in dem das Lichtquant absorbiert wurde, mit Recht auf die Lage von P schließen will. Da nach der Formel für die Abbildungsungenauigkeit

$$d = \frac{\lambda}{\sin \varepsilon} \qquad (1)$$

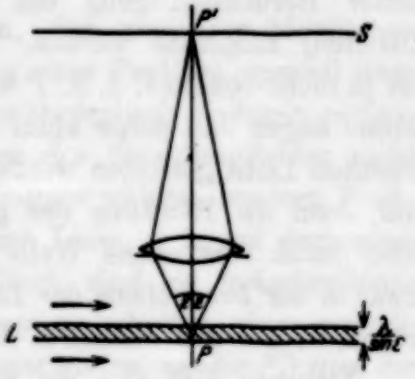


Fig. 1.

(λ Wellenlänge des Lichtes, ε = Öffnungswinkel des zur Abbildung verwendeten Strahlenbündels) die Ortsungenauigkeit ohnehin nicht kleiner als $\frac{\lambda}{\sin \varepsilon}$ werden kann, wird man fordern, daß auch der Streifen, innerhalb dessen sich das Elektron ursprünglich befindet, die Breite $\frac{\lambda}{\sin \varepsilon}$ haben soll.

Auch unter diesen Bedingungen besteht noch eine Schwierigkeit. Nehmen wir einmal den ursprünglichen Impuls sowohl des Lichtquants wie des Elektrons als genau bekannt an (daß das nicht streng erlaubt ist, wird sich für unseren Fall als unwesentlich herausstellen). Ferner kann man zweifellos den Impuls des Elektrons nach dem Stoß beliebig genau messen. Daraus läßt sich dann aber auch genau berechnen, in welcher Richtung das Lichtquant weitergeflogen ist. Das heißt in der Sprache der Wellentheorie: der Öffnungswinkel des gestreuten Lichtbündels wird unendlich klein und daher nach (1) die Breite des Beugungsbildes in P' streng genommen unendlich groß; d. h. das „Bild" ist völlig verwaschen, von Ortsbestimmung kann keine Rede mehr sein.

Nun liegt das Elektron allerdings von vornherein mit einer gewissen Genauigkeit in einer Ebene; daher ist seine Impulskomponente senkrecht zu dieser Ebene nur ungenau bekannt. Dieser Umstand kann aber die Abbildungsgenauigkeit nicht nennenswert verbessern, denn die beiden Impulskomponenten *in* der Ebene können ja als völlig bekannt voraus-

gesetzt werden; dadurch kommt bereits nur noch ein Flächenbüschel von Richtungen des gestreuten Lichtquants in Betracht, was für eine Abbildung nicht ausreicht.

Allerdings darf das gestreute Licht nicht als ein „Nadelstrahl" (oder, unter Berücksichtigung der Impulsungenauigkeit, als ein begrenzter Streifen) aufgefaßt werden, denn der ursprüngliche Ort des Elektrons ist ja nicht bekannt, d. h. P kann an einer beliebigen Stelle der Ausgangsebene liegen und daher kann noch immer jeder Punkt der Linse vom gestreuten Licht getroffen werden. Das löst aber unsere Schwierigkeit nicht auf, denn die Richtung des gestreuten Lichtquants ist bekannt, es muß also durch eine ebene Welle repräsentiert werden, und zeichnet daher zwar in der *Brenn*ebene der Linse einen Punkt aus, nicht aber in der *Bild*ebene, in der der Schirm S liegt.

Vielmehr läßt sich die Schwierigkeit nur auflösen, wenn vorher genauer diskutiert wurde, mit welchem Recht man überhaupt aus der Lage von P' auf die Lage von P schließen kann, d. h. welche *experimentellen* Kriterien dafür bestehen, daß diese Ortsmessung das richtige Resultat geliefert hat.

Die Richtigkeit des aus der Abbildung berechneten Ortes muß dazu durch eine zweite Ortsmessung nachgeprüft werden. Dies läßt sich am einfachsten dadurch erreichen, daß man mehrere Lichtquanten auf das Elektron fallen läßt; zwei in hinreichend kurzem Abstand nacheinander gestreute Lichtquanten sollen dann innerhalb der klassischen Abbildungsgenauigkeit an derselben Stelle P' auftreffen. Nun sieht man aber leicht, daß sich in diesem Falle aus einer nachträglichen Impulsmessung nichts mehr über die Richtung folgern läßt, in der die einzelnen Lichtquanten gestreut worden sind, da der Impuls des Elektrons zwischen dem ersten und dem zweiten Streuprozeß um seinen eigenen Betrag unbestimmt ist; dasselbe gilt offenbar für jede andere Kontrolle der Ortsmessung. Wenn man andererseits die Impulsmessung an dem Elektron vornimmt, ohne die Ortsmessung *vorher* zu kontrollieren, so verliert, infolge der dadurch entstehenden Ortsunkenntnis, die Frage, ob das Mikroskop den Ort des Elektrons richtig liefert, ihren Sinn.

Schwierigkeiten, wie die eben diskutierte, rühren wesentlich davon her, daß der Begriff der Abbildung, der gebildet wurde zur Beschreibung von Beobachtungen, die mit sehr vielen Lichtquanten ausgeführt werden, hier übertragen wird auf einen Vorgang, an dem nur *ein* Lichtquant beteiligt ist, und bei dem deshalb die typisch quantentheoretischen Züge mehr hervortreten.

11. Quantenelektrodynamische Durchrechnung. Die folgenden Rechnungen sind ausgeführt mit Hilfe der von Heisenberg und Pauli[1]) angegebenen Formulierung der Quantenelektrodynamik. Unser Problem erhält hier folgende Form:

Es ist ein optisches System[2]) gegeben, das nach der klassischen Elektrodynamik imstande ist, eine Abbildung einer Partikel, speziell eines Elektrons, zu liefern; dies läßt sich quantentheoretisch dadurch einfach ausdrücken, daß wir als Eigenschwingungen des Strahlungsfeldes nicht die stehenden Wellen eines kubischen Hohlraumes wählen, sondern Funktionen der folgenden Gestalt: „unterhalb" der Linse, d. h. auf derjenigen Seite, wo das zu beobachtende Elektron liegt, sind sie fortschreitende ebene Wellen [die, um ein diskretes Spektrum zu erhalten, einer periodischen Randbedingung mit der Periode L unterworfen werden[3])] von der Form

$$v_i^{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}) = c \cdot \sqrt{\frac{8}{L^3}} \cdot \sqrt{\frac{2}{\nu_k}} \cdot \mathfrak{e}_i^{\mathfrak{k}\lambda} \cdot e^{2\pi i \mathfrak{k}\mathfrak{r}}. \tag{2}$$

Hierin bedeutet $\mathfrak{e}_i^{\mathfrak{k}\lambda}$ die Komponente in der i-ten Koordinatenrichtung eines Einheitsvektors, der zu $\mathfrak{k}$ (der Richtung der Wellennormalen) senkrecht steht und die Richtung der durch den Index λ charakterisierten Polarisation angibt; λ kann dabei nur die Werte 1 und 2 annehmen, d. h. der longitudinale Teil der Wellen ist weggelassen; ferner ist

$$\nu_k = c \cdot |\mathfrak{k}|. \tag{3}$$

(2) gilt unterhalb der Linse; durch die Linse hindurch sollen sich die $v_i^{\mathfrak{k}\lambda}$ nun so fortsetzen, wie es der klassischen Optik entspricht, d. h. so, daß für die zeitabhängigen Funktionen

$$f_i^{\mathfrak{k}\lambda} = v_i^{\mathfrak{k}\lambda} \cdot e^{-2\pi i \nu_k t} \tag{4}$$

überall die Differentialgleichung

$$\Delta f - \left(\frac{n}{c}\right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0 \tag{5}$$

gilt (n = Brechungsindex).

---

[1]) W. Heisenberg u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929; **59**, 168, 1930.

[2]) Über seine besondere Natur braucht nichts vorausgesetzt zu werden; nur anschaulichkeitshalber wird im folgenden stets von einer Linse gesprochen.

[3]) Siehe L. Landau u. R. Peierls, ZS. f. Phys. **62**, 188, 1930.

Der Materieteil unseres Systems besteht aus zwei Elektronen. Der Ort des ersten[1]) soll bestimmt werden; entsprechend der Ortskenntnis, die wir vor dem Versuch haben, soll seine anfängliche Eigenfunktion u_0 nur in der Umgebung einer Ebene parallel zur Linse merklich von Null verschieden sein[2]); einfachheitshalber nehmen wir an, es sei durch ein geeignetes Potential an diese Lage gebunden und befinde sich im tiefsten stationären Zustand. Das zweite Elektron gehört zu einem Atom, das sich, als Repräsentant des Schirmes S, an einem bestimmten Punkt der klassisch bestimmten Bildebene befindet[3]); es soll ebenfalls im Grundzustand sein. Ferner sei im Anfangszustand des Systems nur in einer einzigen Eigenschwingung $\mathfrak{k}_0\lambda_0$ des Strahlungsfeldes ein Lichtquant vorhanden. Die Aufgabe läßt sich dann so formulieren: aus dem eben beschriebenen Anfangszustand soll die Wahrscheinlichkeit dafür berechnet werden, daß nach einer gewissen Zeit das Atom in der Bildebene angeregt ist und daß sich gleichzeitig das erste Elektron am Ort $\mathfrak{r}$ befindet. Wir werden erwarten, daß diese Wahrscheinlichkeit, als Funktion von $\mathfrak{r}$ betrachtet, nur von Null verschieden ist in der Umgebung desjenigen Punktes, der sich nach der klassischen Optik aus der Lage des angeregten Atoms in der Bildebene berechnen läßt.

Zur Rechnung[3]) gehen wir aus von der von Oppenheimer[4]) angegebenen Form der Differentialgleichung für die Wechselwirkung von Strahlung und Materie:

$$\{-E + H_0 + \sum_{\mathfrak{k}\lambda} M_{\mathfrak{k}\lambda}\, h\nu_k$$
$$+ i \sum_n \sum_{\mathfrak{k}\lambda} \left[\mu^n_{\mathfrak{k}\lambda}\,(M_{\mathfrak{k}\lambda}+1)^{1/2} \Delta^+_{\mathfrak{k}\lambda} - \bar{\mu}^n_{\mathfrak{k}\lambda}\, M^{1/2}_{\mathfrak{k}\lambda}\, \Delta^-_{\mathfrak{k}\lambda}\right]\} \Psi(\mathfrak{r}^{(n)}\, \varrho^{(n)}\, M_{\mathfrak{k}\lambda}\, t) = 0. \quad (6)$$

Hierin ist $\Psi(\mathfrak{r}^{(n)}\, \varrho^{(n)}\, M_{\mathfrak{k}\lambda}\, t)$ die Wellenfunktion, deren Absolutquadrat die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß zur Zeit t das n-te Teilchen den Ortsvektor $\mathfrak{r}^{(n)}$ und den Spin $\varrho^{(n)}$ hat und daß sich gleichzeitig in der Eigenschwingung $\mathfrak{k}\lambda$ der Strahlung $M_{\mathfrak{k}\lambda}$ Lichtquanten befinden. Ferner be-

---

[1]) Um Schwierigkeiten zu vermeiden, die mit dem gestellten Problem nichts zu tun haben, nehmen wir die klassische Statistik für die Elektronen an und reden im folgenden stets von dem „ersten" und dem „zweiten" Elektron.

[2]) Von diesen speziellen Voraussetzungen über die Form der Eigenfunktionen wird in der folgenden Rechnung kein Gebrauch gemacht, erst in der Diskussion des Resultats spielen sie eine Rolle.

[3]) Sie ist weitgehend analog insbesondere der zweiten der Arbeiten von S. Kikuchi, ZS. f. Phys. **66**, 568, 1930 (I); **68**, 803, 1931 (II), für deren Mitteilung im Manuskript ich Herrn Kikuchi zu großem Dank verpflichtet bin.

[4]) J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 461, 1930.

deuten in (6): E den Energieoperator $\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right)$: H_0 die Hamiltonfunktion der Materie ohne Wechselwirkung mit der Strahlung [über gleiche Indizes i und ϱ, σ (Spinvariable) wird im folgenden stets summiert]:

$$H_0 = \sum_n \left[\left(\frac{hc}{2\pi i}\alpha^i(n)\frac{\partial}{\partial q_i^{(n)}} + e\Phi_i^0\right) + mc^2\alpha^4(n) + e\Phi_0^0\right] - \sum_{n \geqslant n'} \frac{e_n e_{n'}}{r_{n\,n'}}. \quad (7)$$

Das erste Glied von H_0 ist der Diracsche Operator für freie Elektronen im äußeren Felde Φ^0; das zweite, das die Coulombsche Wechselwirkung und die (als additive Konstante auftretende) Selbstenergie der Elektronen enthält, kann in unserem Falle weggelassen werden. In (6) ist weiter

$$\mu_{\mathfrak{k}\lambda}^n = e_n \sqrt{\frac{h}{4\pi}}\alpha^i(n)\, v_i^{\mathfrak{k}\lambda}(\mathfrak{r}^{(n)}), \quad (8)$$

worin $v_i^{\mathfrak{k}\lambda}$ die oben definierten Funktionen sind; $\Delta_{\mathfrak{k}\lambda}^+$ und $\Delta_{\mathfrak{k}\lambda}^-$ sind Operatoren, die die Zahl der Lichtquanten in der Eigenschwingung $\mathfrak{k}\lambda$ um 1 erhöhen bzw. erniedrigen.

Um nach (6) aus den gegebenen Anfangsbedingungen die gesuchte Wahrscheinlichkeit zu berechnen, entwickeln wir nach Lösungen des ungestörten Problems und treiben Störungsrechnung nach der Methode der Variation der Konstanten. Dabei haben wir es nur mit zwei Elektronen zu tun; wir lassen daher den Index n weg und kennzeichnen die auf das *zweite* Elektron bezüglichen Eigenfunktionen, Energien und Koordinaten durch einen Strich; ferner soll stets der Index l die Zustände des ersten, der Index m die des zweiten Elektrons numerieren. Dann läßt sich schreiben

$$\Psi(\mathfrak{r}\,\varrho\,\mathfrak{r}'\varrho'\,M_{\mathfrak{k}\lambda}\,t) = \sum_{l\,m} a_{l,m}(M_{\mathfrak{k}\lambda}\,t)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}\left(E_l + E_m' + \sum_{\mathfrak{k}\lambda} M_{\mathfrak{k}\lambda} h\nu_k\right)t} u_l(\mathfrak{r}\,\varrho)\, u_m'(\mathfrak{r}'\,\varrho'). \quad (9)$$

Hierin sind also die u die Eigenfunktionen der ungestörten Elektronen; der Exponentialfaktor enthält die Zeitabhängigkeit des ungestörten Systems; die Aufgabe der Störungsrechnung ist, die $a_{l,m}$ zu bestimmen. Dazu wird (9) in (6) eingesetzt. Dabei fällt das von $H_0 + \sum_{\mathfrak{k}\lambda} M_{\mathfrak{k}\lambda} h\nu_k$ herrührende Glied weg gegen denjenigen Summanden der zeitlichen Ableitung, der die Ableitung der e-Potenz enthält; also bleibt stehen

$$\frac{h}{2\pi i}\sum_{l\,m}\frac{\partial a_{l,m}(M_{\mathfrak{k}\lambda}\,t)}{\partial t}\cdot e^{-\frac{2\pi i}{h}\left(E_l + E_m' + \sum_{\mathfrak{k}\lambda} M_{\mathfrak{k}\lambda} h\nu_k\right)t} u_l(\mathfrak{r}\,\varrho)\, u_m'(\mathfrak{r}'\,\varrho')$$
$$= -i\sum_{l\,m}\sum_{\mathfrak{k}\lambda}\left[(\mu_{\mathfrak{k}\lambda} + \mu_{\mathfrak{k}\lambda}')(M_{\mathfrak{k}\lambda}+1)^{1/2}\Delta_{\mathfrak{k}\lambda}^+ - (\bar{\mu}_{\mathfrak{k}\lambda} + \bar{\mu}_{\mathfrak{k}\lambda}')\cdot M_{\mathfrak{k}\lambda}^{1/2}\Delta_{\mathfrak{k}\lambda}^-\right]$$
$$\cdot a_{l,m}(M_{\mathfrak{k}\lambda}\,t)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}\left(E_l + E_m' + \sum_{\mathfrak{k}\lambda} M_{\mathfrak{k}\lambda} h\nu_k\right)t} u_l(\mathfrak{r}\,\varrho)\, u_m'(\mathfrak{r}'\,\varrho'). \quad (10)$$

Nun entwickelt man $\mu_{t\lambda} \cdot u_l$ und $\mu'_{t\lambda} \cdot u'_m$ nach u_l bzw. u'_m

$$\mu_{t\lambda} u_l(\tau\varrho) = \sum_{l'} C^{l\lambda}_{ll'} u_{l'}(\tau\varrho), \tag{11}$$

$$C^{l\lambda}_{ll'} = \int \mu_{t\lambda} u_l(\tau\varrho) \bar{u}_{l'}(\tau\varrho)\, d\tau \tag{12}$$

und analog für das zweite Elektron. Die Entwicklungskoeffizienten von $\bar{\mu}_{t\lambda}$ nennen wir $D^{l\lambda}_{ll'}$; es gilt

$$D^{l\lambda}_{ll'} = \overline{C}^{l\lambda}_{l'l}. \tag{12a}$$

Durch Gleichsetzen der Koeffizienten von Gliedern mit gleichen Indizes erhält man schließlich aus (10) die endgültige Gleichung

$$\begin{aligned}
&\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial a_{l,m}(M_{t\lambda} t)}{\partial t} \\
&= -i \sum_{t\lambda} \Big\{ \sum_{l'} \Big[C^{l\lambda}_{l'l} (M_{t\lambda}+1)^{1/2} a_{l',m}(M_{t\lambda}+1, t)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{l'} - E_l + h\nu_k)t} \\
&\qquad - D^{l\lambda}_{l'l} M^{1/2}_{t\lambda} a_{l',m}(M_{t\lambda}-1, t)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{l'} - E_l - h\nu_k)t} \Big] \\
&+ \sum_{m'} \Big[C^{l\lambda}_{m'm} (M_{t\lambda}+1)^{1/2} a_{l,m'}(M_{t\lambda}+1, t)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(E'_{m'} - E'_m + h\nu_k)t} \\
&\qquad - D^{l\lambda}_{m'm} M^{1/2}_{t\lambda} a_{l,m'}(M_{t\lambda}-1, t)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(E'_{m'} - E'_m - h\nu_k)t} \Big] \Big\}.
\end{aligned} \tag{13}$$

Ehe wir zur näherungsweisen Lösung dieser Gleichung schreiten, müssen wir uns noch davon Rechenschaft geben, welche Funktion wir eigentlich suchen. Es ist offenbar nicht das in (9) dargestellte Ψ, das wir brauchen, sondern eine Funktion der Koordinaten des ersten und des Zustandes des zweiten Elektrons, die sich aus den $a_{l,m}$ folgendermaßen ergibt:

$$\psi(\tau\varrho\, m\, 0_{t\lambda}\, t) = \sum_l a_{l,m}(0_{t\lambda}\, t)\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_l t} u_l(\tau\varrho). \tag{14}$$

In (14) ist bereits die spezielle Bedingung gestellt, daß in keiner Eigenschwingung noch Lichtquanten vorhanden sein sollen; denn wir hatten ursprünglich nur *ein* Lichtquant angenommen; dieses muß, um das Atom in den Zustand m zu heben, am ersten Elektron gestreut und dann von dem Atom absorbiert worden sein.

Genau genommen interessiert uns auch nicht ψ, sondern seine zeitliche Ableitung[1]).

[1]) Diese Überlegung verdanke ich Herrn Kikuchi (vgl. l. c. II).

Sie hat die Form

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \sum_l a_{l,\mathfrak{m}}(0_{\mathfrak{k}\lambda}\, t)\, u_l \frac{\partial}{\partial t} e^{-\frac{2\pi i}{h} E_l t} + \sum_l \frac{\partial a_{l,\mathfrak{m}}(0_{\mathfrak{k}\lambda}\, t)}{\partial t} u_l e^{-\frac{2\pi i}{h} E_l t}. \quad (15)$$

Die beiden Glieder von (15) bedeuten eine zeitliche Änderung von ψ aus zwei Gründen. Das erste Glied verschwindet nicht, selbst wenn $a_{l,\mathfrak{m}}$ konstant ist, d. h. die Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung vernachlässigt wird; es entspricht dem Auseinanderlaufen des Wellenpakets des ersten Elektrons. Dies interessiert uns aber gar nicht, da es den Vorgang der Ortsbestimmung nicht mehr beeinflußt. Wir brauchen daher nur das zweite Glied

$$\varphi(\mathfrak{r}\,\varrho\,\mathfrak{m}\,0_{\mathfrak{k}\lambda}\, t) = \sum_l \frac{\partial a_{l,\mathfrak{m}}(0_{\mathfrak{k}\lambda}\, t)}{\partial t} e^{-\frac{2\pi i}{h} E_l t} u_l(\mathfrak{r}\,\varrho) \quad (16)$$

zu berücksichtigen; während $|\psi|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür bedeutet, daß zu einer bestimmten Zeit das erste Elektron die Koordinaten $\mathfrak{r}$, ϱ hat und das zweite Elektron angeregt *ist*, stellt $\bar{\varphi}\psi + \bar{\psi}\varphi$ die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß zu derselben Zeit das erste Elektron die Koordinaten $\mathfrak{r}$, ϱ hat und das zweite Elektron angeregt *wird*.

Wir lösen nun Gleichung (13) näherungsweise, indem wir jeweils auf der rechten Seite für $a_{l,\mathfrak{m}}$ die n-te Näherungslösung einsetzen und dadurch links die $(n+1)$-te Näherung erhalten. Die Ausgangslösung lautet

$$a_{0,\mathfrak{c}}(1_{\mathfrak{k}_0\lambda_0}\, t) = 1; \text{ alle anderen } a = 0. \quad (17)$$

Da wir absehen von den Prozessen, in denen ein Lichtquant das zweite Elektron anregt, ohne vorher am ersten gestreut worden zu sein, liefern in erster und zweiter Näherung nur die zum ersten Elektron gehörigen Glieder in (13) einen Beitrag. Man erhält so den Übergang des Lichtquants in irgendeine andere Eigenschwingung $\mathfrak{k}\lambda$, wobei gleichzeitig das erste Elektron über einen Zwischenzustand l' in einen neuen Zustand l übergeht:

$$a^{(1)}_{l',0}(0_{\mathfrak{k}_0\lambda_0}\, t) = C^{\mathfrak{k}_0\lambda_0}_{0\,l'} \frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_0 - E_{l'} + h\nu_0)t} - 1}{E_0 - E_{l'} + h\nu_0}, \quad (18)$$

$$a^{(2)}_{l,0}(1_{\mathfrak{k}\lambda}\, t)$$

$$= \sum_{l'} C^{\mathfrak{k}_0\lambda_0}_{0\,l'} D^{\mathfrak{k}\lambda}_{l'l} \left(\frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_0 - E_l + h\nu_0 - h\nu_k)t} - 1}{(E_0 - E_{l'} + h\nu_0)(E_0 - E_l + h\nu_0 - h\nu_k)} - \frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{l'} - E_l - h\nu_k)t} - 1}{(E_0 - E_{l'} + h\nu_0)(E_{l'} - E_l - h\nu_k)} \right). \quad (19)$$

(Konstante Faktoren sind hier und im folgenden stets weggelassen. Der obere Index von a numeriert die Näherungen.)

Wir machen die Voraussetzung, daß $h\nu_0$ groß ist gegen die Energiesprünge des Elektrons und streichen den zweiten Summanden in (19). Um das streng zu rechtfertigen, müßte man als Ausgangslösung statt (17) nach Weisskopf und Wigner[1]) ein exponentiell mit der Zeit abnehmendes $a^{(0)}$ wählen; dann würde sich herausstellen, daß der zweite Summand sehr rasch abklingt. Seine physikalische Bedeutung ist die rasch abklingende Anregung der Eigenfrequenzen des Atoms durch den Stoß des einfallenden Wellenzuges[2]).

In dritter Näherung erhalten wir nun die Absorption des Lichtquants durch das zweite Elektron, also den Vorgang, der uns interessiert; daher brauchen wir, da in φ [siehe (16)] nur die zeitliche Ableitung von a vorkommt, nicht mehr zu integrieren. Wir nehmen ferner dem physikalischen Sinn des Experiments entsprechend an, der Abstand der betrachteten Energieniveaus des absorbierenden Atoms sei genau gleich der Energie $h\nu_0$ des zur Beobachtung verwendeten Lichtes:

$$E'_m - E'_0 = h\nu_0. \tag{20}$$

Dann ergibt sich

$$\frac{\partial a^{(3)}_{l,m}(0_{t\lambda}\,t)}{\partial t} = \sum_{t\lambda}\sum_{l'} C^{t_0\lambda_0}_{0\,l'} D^{t\lambda}_{l'l} C^{t\lambda}_{0m} \frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_0-E_l)t} - e^{-\frac{2\pi i}{h}(h\nu_k-h\nu_0)t}}{(E_0-E_{l'}+h\nu_0)(E_0-E_l+h\nu_0-h\nu_k)}. \tag{21}$$

Dies wird in (16) eingesetzt. Gleichzeitig ersetzen wir die C und D durch ihre Werte nach (12) und (8). Da in (21) drei C-Ausdrücke vorkommen, treten dabei drei Volumenintegrale und je drei Summationen über die Variablen ϱ und σ [auf welche die α^i in (8) wirken] und den Index i auf; wir unterscheiden sie durch die Indizes 1, 2, 3. Die dabei entstehende Formel ist aber nicht ganz so umständlich, wie sie aussieht, da sich durch Fortlassung des Unwesentlichen alsbald erhebliche Vereinfachungen ergeben. Sie lautet

$$\begin{aligned}
&\varphi(\mathfrak{r}\,\varrho\,m\,0_{t\lambda}\,t)\\
&= \sum_{l}\sum_{t\lambda}\sum_{l'}\int d\tau_1\int d\tau_2\int d\tau_3\,\alpha^{i_1}_{\varrho_1\sigma_1}\alpha^{i_2}_{\varrho_2\sigma_2}\alpha^{i_3}_{\varrho_3\sigma_3}\,v^{t_0\lambda_0}_{i_1}(\mathfrak{r}_1)\,\bar{v}^{t\lambda}_{i_2}(\mathfrak{r}_2)\,v^{t\lambda}_{i_3}(\mathfrak{r}_3)\\
&\quad\cdot u_0(\mathfrak{r}_1\sigma_1)\,\bar{u}_{l'}(\mathfrak{r}_1\varrho_1)\,u_{l'}(\mathfrak{r}_2\sigma_2)\,\bar{u}_l(\mathfrak{r}_2\varrho_2)\,u'_0(\mathfrak{r}_3\sigma_3)\,\bar{u}'_m(\mathfrak{r}_3\varrho_3)\,u_l(\mathfrak{r}\varrho)\\
&\quad\cdot e^{-\frac{2\pi i}{h}E_l t}\,\frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_0-E_l)t} - e^{-\frac{2\pi i}{h}(h\nu_k-h\nu_0)t}}{(E_0-E_{l'}+h\nu_0)(E_0-E_l+h\nu_0-h\nu_k)}.
\end{aligned} \tag{22}$$

[1]) V. Weisskopf u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 54, 1930.
[2]) Vgl. O. Halpern, ebenda **67**, 523, 1931.

Nun interessiert uns ja nur der Ort und nicht der Spin der Elektronen; da man sich auch leicht überlegen kann, daß die Summationen über die Spinvariablen nichts Wesentliches an der betrachteten Funktion ändern, können wir die sämtlichen Spinvariablen weglassen. Ferner kann man in Gleichung (2) die Einheitsvektoren aus den $v_i^{t\,\lambda}$ herausnehmen, d. h. neue Funktionen V^t definieren, die beispielsweise unterhalb der Linse die Form haben:

$$V^t = \sqrt{\frac{1}{\nu_k}}\, e^{2\pi i t \tau}; \tag{23}$$

dann ist nämlich nach Kikuchi [siehe etwa l. c. I, Gleichung (22)] die Summation über λ und $i_1\, i_2\, i_3$ gleichwertig der Ausübung eines Operators, der nur die Ableitungen nach den Koordinaten enthält, auf die Funktion (22), wenn in dieser die $v_i^{t\,\lambda}$ durch die V^t ersetzt werden. Dieser Operator kann aber auch weggelassen werden, da er das einzige, was uns an den in (22) vorkommenden Funktionen interessiert, nämlich ihre Eigenschaft, nur an bestimmten Stellen des Raumes von Null verschieden zu sein, nicht ändert; wir müssen dann nur das jetzt definitiv falsche Gleichheitszeichen in den aus (22) hervorgehenden Formeln durch ein Zeichen wie $\to$ ersetzen, das bedeutet, daß beide Seiten gleichzeitig verschwinden.

Außerdem läßt sich in (22) die Summation über l' ausführen. Außer in den u kommt l' nur in dem Ausdruck $E_0 - E_{l'} + h\,\nu_0$ im Nenner vor; hier kann $E_{l'}$ aber durch einen gewissen mittleren Wert ersetzt werden, weil bei dem Prozeß nach dem Impulssatz nur ein enger Wertebereich von $E_{l'}$ mit nennenswerter Wahrscheinlichkeit vorkommt [für andere Werte verschwindet das Integral über $\mathfrak{r}_2$ durch Interferenz[1])]. Die Summation geschieht dann nach der Relation

$$\sum_{l'} \bar{u}_{l'}(\mathfrak{r}_1)\, u_{l'}(\mathfrak{r}_2) = \delta(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2). \tag{24}$$

Nach (24) liefert jetzt die Integration über $\mathfrak{r}_2$ den Faktor Eins; dabei muß überall $\mathfrak{r}_2$ durch $\mathfrak{r}_1$ ersetzt werden. Wenn wir noch den Ausdruck $1/(E_0 - E_{l'} + h\,\nu_0)$ als konstanten Faktor weglassen, erhalten wir schließlich

$$\varphi(\mathfrak{r}\, m\, 0_t\, t) \to \sum_l \sum_t \int d\tau_1 \int d\tau_3\, V^{t_0}(\mathfrak{r}_1)\, \bar{V}^t(\mathfrak{r}_1)\, V^t(\mathfrak{r}_3)\, u_0(\mathfrak{r}_1)\, \bar{u}_l(\mathfrak{r}_1)\, u_l(\mathfrak{r})$$
$$\cdot\, u_0'(\mathfrak{r}_3)\, \bar{u}_m'(\mathfrak{r}_3)\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_l t}\, \frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_0 - E_l)t} - e^{-\frac{2\pi i}{h}(h\nu_k - h\nu_0)t}}{E_0 - E_l + h\,\nu_0 - h\,\nu_k}. \tag{25}$$

[1]) Dies ist allerdings nur richtig, solange, wie gewöhnlich, die Frequenzverschiebung beim Comptoneffekt klein ist gegen den Betrag der Frequenz.

Um die Summation über $\mathfrak{k}$ auszuführen, betrachten wir folgenden Bestandteil von (25) für sich:

$$\sum_{\mathfrak{k}} \bar{V}^{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}_1)\, V^{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}_3)\, \frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_0 - E_l)t} - e^{-\frac{2\pi i}{h}(h\nu_k - h\nu_0)t}}{E_0 - E_l + h\nu_0 - h\nu_k}. \tag{26}$$

Indem wir ihn mit $h \cdot e^{-2\pi i \nu_0 t}$ multiplizieren und die Abkürzung

$$E_0 - E_l + h\nu_0 = h\nu_l \tag{27}$$

einführen, erhalten wir den Ausdruck

$$S_l(\mathfrak{r}_1\, \mathfrak{r}_3\, t) = \sum_{\mathfrak{k}} \bar{V}^{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}_1)\, V^{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}_3)\, \frac{e^{-2\pi i \nu_l t} - e^{-2\pi i \nu_k t}}{\nu_l - \nu_k}. \tag{28}$$

Diese Summe können wir mit Hilfe von (23) und (5) dadurch auswerten, daß wir untersuchen, ob auch S_l, als Funktion eines der beiden Ortsvektoren und der Zeit, der Schwingungsgleichung (5) genügt. Da S_l bis auf ein Vorzeichen in $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_3$ symmetrisch ist, können wir dabei willkürlich etwa $\mathfrak{r}_1$ fest und $\mathfrak{r}_3$ variabel wählen, was wir durch einen Index am Δ-Symbol andeuten. Nach (4) und (5) ist

$$\Delta_3 S_l = \sum_{\mathfrak{k}} \left(\frac{2\pi n \nu_k}{c}\right)^2 \bar{V}^{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}_1)\, V^{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}_3)\, \frac{e^{-2\pi i \nu_l t} - e^{-2\pi i \nu_k t}}{\nu_l - \nu_k}. \tag{29}$$

Ferner ergibt sich

$$\left(\frac{n}{c}\right)^2 \frac{\partial^2 S_l}{\partial t^2} = \sum_{\mathfrak{k}} \left(\frac{2\pi n}{c}\right)^2 \bar{V}^{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}_1) V^{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}_3)\, \frac{\nu_l^2 e^{-2\pi i \nu_l t} - \nu_k^2 e^{-2\pi i \nu_k t}}{\nu_l - \nu_k}. \tag{30}$$

Die Differenz dieser beiden Ausdrücke verschwindet nun keineswegs. Um sie zu diskutieren, nehmen wir zunächst an, $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_3$ lägen beide unterhalb der Linse, d. h. in dem Gebiet, wo (23) gilt. Hier ist (wie stets unter Weglassung konstanter Faktoren)

$$\Delta_3 S_l - \left(\frac{n}{c}\right)^2 \frac{\partial^2 S_l}{\partial t^2} = \sum_{\mathfrak{k}} \frac{1}{\nu_k}\, e^{2\pi i \mathfrak{k}(\mathfrak{r}_3 - \mathfrak{r}_1)}(\nu_k + \nu_l)\, e^{-2\pi i \nu_l t}, \tag{31}$$

$$= (S_l' + \nu_l S_l'')\, e^{-2\pi i \nu_l t}. \tag{32}$$

Die beiden reinen Raumfunktionen S_l' und S_l'' lassen sich leicht auswerten. Mit der Abkürzung

$$\mathfrak{r}_3 - \mathfrak{r}_1 = \mathfrak{r}_{31} \tag{33}$$

wird

$$S_l'(\mathfrak{r}_{31}) = \sum_{k_x\, k_y\, k_z} e^{2\pi i k_x x_{31}}\, e^{2\pi i k_y y_{31}}\, e^{2\pi i k_z z_{31}}$$

$$= \delta(x_{31}) \cdot \delta(y_{31}) \cdot \delta(z_{31}) = \delta(\mathfrak{r}_{31}). \tag{34}$$

Um S_l'' auszuwerten, ersetzen wir die Summe über $\mathfrak{k}$ durch ein Integral und führen für $\mathfrak{k}$ Polarkoordinaten k, ϑ, φ ein, wobei wir als Polarachse die Richtung von $\mathfrak{r}_{31}$ wählen. Bis auf konstante Faktoren ist dann $\nu_k = k$ und

$$S_l''(\mathfrak{r}_{31}) = \int \frac{1}{k} e^{2\pi i k r_{31} \cos\vartheta} k^2 \, dk \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi. \tag{35}$$

Die Integration über die Winkel liefert

$$S_l''(\mathfrak{r}_{31}) = \frac{1}{r_{31}} \int_0^\infty (e^{2\pi i k r_{31}} - e^{-2\pi i k r_{31}}) \, dk \tag{36}$$

oder, wenn wir das Integral durch Einführung eines kleinen reellen Gliedes im Exponenten konvergent machen,

$$S_l''(\mathfrak{r}_{31}) = \frac{1}{r_{31}} \lim_{\alpha \to 0} \int_0^\infty (e^{(2\pi i r_{31} - \alpha) k} - e^{(-2\pi i r_{31} - \alpha) k}) \, dk$$

$$= \frac{1}{r_{31}} \lim_{\alpha \to 0} \left(\frac{1}{2\pi i r_{31} - \alpha} + \frac{1}{2\pi i r_{31} + \alpha} \right) = \frac{1}{\pi i r_{31}^2}. \tag{37}$$

Der Ausdruck $(S_l' + \nu_l S_l'')$, d. h. der Wert von (32) zur Zeit $t = 0$, wird also für $r_{31} = 0$ singulär; dagegen können wir ihn für $r_{31} > 0$ vernachlässigen, denn S_l'' nimmt mit $1/r_{31}^2$ ab, ist also von der Größenordnung der Coulombschen Kräfte, die in dieser ganzen Rechnung vernachlässigt werden, und S_l' ist ohnehin die δ-Funktion.

Dies läßt sich so interpretieren: S_l genügt, als Funktion von $\mathfrak{r}_3$ betrachtet, in hinreichender Entfernung von $\mathfrak{r}_1$ in der Tat der gewöhnlichen Differentialgleichung der Lichtwellen; Gleichung (5) garantiert uns, daß auch die nicht explizite bekannten Ausdrücke der V^t in und jenseits der Linse dasselbe Resultat liefern. Dagegen befindet sich im Punkte $\mathfrak{r}_1$ nach (32) eine mit der Frequenz ν_l schwingende Singularität, welche Wellen derselben Frequenz liefern muß. Zur Zeit $t = 0$ ist nach (28) $S_l = 0$ und $\frac{\partial S_l}{\partial t} = S_l''$; da ferner nach (32) anderweitige „Lichtquellen" als $\mathfrak{r}_3 = \mathfrak{r}_1$ für S_l nicht vorhanden sind, muß es zunächst unterhalb der Linse die Form einer Kugelwelle haben, die sich im Moment $t = 0$ vom Punkte $\mathfrak{r}_1$ auszubreiten beginnt:

$$S_l\left(\mathfrak{r}_{31}, t < \frac{r_{31}}{c}\right) = 0,$$

$$S_l\left(\mathfrak{r}_{31}, t > \frac{r_{31}}{c}\right) = \frac{1}{r_{31}} e^{-2\pi i \nu_l \left(t - \frac{r_{31}}{c}\right)} \tag{38}$$

(bis auf die kleinen Abweichungen, die an der Wellenfront und durch das Glied S_l'' entstehen). Jenseits der Linse setzt sich S_l gemäß der klassischen Optik fort und ist insbesondere in der durch die Lage von $\mathfrak{r}_1$ definierten Bildebene innerhalb der klassischen Genauigkeitsgrenzen (Größe des Beugungsscheibchens) nur in einem Punkte von Null verschieden. Messen wir r_{31} längs der „Lichtstrahlen" von S_l, oder besser, ersetzen wir r_{31} durch den Lichtweg $l_{31} = \int n dr_{31}$ im Sinne des Fermatschen Prinzips, so können wir (38) in etwas allgemeinerer Form für den ganzen Raum beibehalten:

$$S_l\left(\mathfrak{r}_{31}, t > \frac{l_{31}}{c}\right) = f(\mathfrak{r}_{31})\, e^{-2\pi i \nu_l \left(t - \frac{l_{31}}{c}\right)}. \tag{39}$$

Die Formeln (38), (39) geben bereits dasselbe anschauliche Abbild des betrachteten physikalischen Vorganges wie die klassische Theorie; da aber in (25) über $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_3$ noch integriert wird, ist noch eine genauere Betrachtung dieser Formel nötig. Sie erhält jetzt folgende Gestalt:

$$q(\mathfrak{r} m 0_t t) = \sum_l \int d\mathfrak{r}_1 \int d\mathfrak{r}_3 V^{l_0}(\mathfrak{r}_1) u_0(\mathfrak{r}_1) \bar{u}_l(\mathfrak{r}_1) S_l(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_3 t) u_0'(\mathfrak{r}_3) \bar{u}_m'(\mathfrak{r}_3) e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_l - h\nu_0)t} u_l(\mathfrak{r}). \tag{40}$$

Diesen Ausdruck werden wir im folgenden für verschiedene Anfangsbedingungen diskutieren.

III. Diskussion des Resultats. Wir wollen zunächst zeigen, daß unter den im ersten Teil betrachteten Voraussetzungen nach (40) in der Tat eine Abbildung zustande kommt. u_0 ist dann nur in der Umgebung der vorgegebenen Ebene von Null verschieden; nur dort kann also die Integration über $\mathfrak{r}_1$ einen endlichen Wert ergeben. Also brauchen wir nur diejenigen $S_l(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_3 t)$ zu betrachten, für die $\mathfrak{r}_1$ in dieser Ebene liegt. Andererseits sind die u' nur in einem Punkte der zugeordneten Bildebene von Null verschieden; also spielen für den Wert von (40) nur die Werte von $S_l(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_3 t)$, wo $\mathfrak{r}_3$ in dieser Ebene liegt, eine Rolle. Nun ist aber $S_l(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_3 t)$ bei festem $\mathfrak{r}_1$ nur in einem Punkte dieser Ebene bis auf die klassische Abbildungsungenauigkeit nicht Null; ferner liefert bei der Integration über $\mathfrak{r}_3$ nur dasjenige $S_l(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_3 t)$ einen Beitrag, das gerade an demselben Punkte wie die u' einen endlichen Wert hat. Also ist durch die Lage der u' (d. h. des Atoms in der Bildebene) infolge der Eigenschaften von S_l rückwärts (innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der klassischen Abbildung) ein einziger Punkt $\mathfrak{r}_1$ ausgezeichnet, in dem die Integration über $\mathfrak{r}_1$ einen endlichen Wert ergibt. Wenn man nun noch zeigen könnte, daß die Summation über l die δ-Funktion von $\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}$ ergibt, so würde die Aufgabe gelöst scheinen, denn dann wäre

durch die Lage des Atoms in der Bildebene ein Punkt $\mathfrak{r}$ bestimmt, in dessen nächster Umgebung die Wahrscheinlichkeit $\bar{\varphi}\psi + \bar{\psi}\varphi$ allein von Null verschieden wäre.

Dies ist nun aber nicht richtig, da in (40) außer den Eigenfunktionen $\bar{u}_l(\mathfrak{r}_1) \cdot u_l(\mathfrak{r})$ noch andere von l abhängige Glieder vorkommen; es wäre aber auch gar nicht zu erwarten. Denn aus (38) bzw. (39) folgt, daß S_l, wenn $\mathfrak{r}_1$ in der Objekt- und $\mathfrak{r}_3$ in der Bildebene liegt, und mit S_l der ganze Ausdruck (40) erst für Zeiten $t > \frac{l_{31}}{c}$ einen endlichen Wert annimmt, wobei jetzt l_{31} der bekannte Lichtweg zwischen den beiden ausgezeichneten Punkten $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_3$ ist; dies ist einfach die klassisch triviale, von Kikuchi (l. c. I) auch für die Quantenelektrodynamik abgeleitete Tatsache, daß die betrachtete Absorptionswahrscheinlichkeit erst von endlicher Größe wird nach der Zeit, die das Licht braucht, um vom ersten zum zweiten Elektron zu gelangen. Zu diesem Zeitpunkt kann aber das erste Elektron gar nicht mehr auf einen so engen Bereich komprimiert sein wie im Moment der Streuung des Lichtquants. Man sieht auch nach (27) und (39), daß bei der Multiplikation der beiden noch von l (und der Zeit) abhängigen Glieder in (40) zwar das Glied $E_l t$ im Exponenten fortfällt, aber, außer einem unwesentlichen periodischen Zeitfaktor von konstanter Frequenz, noch der Faktor $e^{-\frac{2\pi i}{h} E_l \frac{l_{31}}{c}}$ stehen bleibt. Betrachten wir einen Augenblick l_{31} als eine ortsunabhängige Größe. Die Summe

$$\sum_l \bar{u}_l(\mathfrak{r}_1)\, u_l(\mathfrak{r})\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_l \frac{l_{31}}{c}} \tag{41}$$

stellt dann gerade dasjenige der Diracgleichung genügende Wellenpaket zur Zeit $t = t_0 + \frac{l_{31}}{c}$ dar, das zur Zeit $t = t_0$ die δ-Funktion von $\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}$ war; also genau das Wellenpaket, das wir zu erwarten haben. Man kann rückwärts aus der Wellenfunktion zur Zeit t durch die Transformationstheorie auf die Ortswahrscheinlichkeit zur Zeit $t_0 = t - \frac{l_{31}}{c}$ schließen. Führt man diese Rechnung an (41) durch, so ergibt sich trivialerweise eben die δ-Funktion, und für die Ortswahrscheinlichkeit (40) ein Paket der Größe $\frac{\lambda}{\sin \varepsilon}$ (klassische Abbildungsgenauigkeit).

Diese Betrachtungen muß man jetzt etwas verfeinern, da l_{31} innerhalb der durch die Dicke Δz der Objektebene gegebenen Grenzen variieren kann. Reduziert man das Wellenpaket (41) also auf eine Zeit, die etwa

dem Mittelwert von l_{31} in der Ebene nach der Gleichung $t_0 = t - \frac{\overline{l_{31}}}{c}$ entspricht, so bleibt ein Wellenpaket der Form (41) stehen, das noch Größen der Ordnung $\frac{l_{31}}{c} \sim \frac{\Delta z}{c}$ im Exponenten enthält. Da sich ein ursprünglich punktförmig zusammengedrängtes Elektron mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet, wird also die Ausdehnung des reduzierten Wellenpakets in allen Richtungen von der Ordnung Δz. Also bekommt man auch für die Ortswahrscheinlichkeit ein Paket der Größenordnung $\frac{\lambda}{\sin \varepsilon}$. Der Zeitpunkt t_0 des Streuprozesses läßt sich übrigens durch Messung des Zeitpunktes der Absorption nur bis auf eine Ungenauigkeit von der Größe $> \frac{1}{\nu_l}$ festlegen.

Da in der Rechnung von der speziellen Gestalt der Eigenfunktionen u und u' kein Gebrauch gemacht wurde, können wir mit Hilfe von (40) auch andere Anfangsbedingungen diskutieren. Wenn beispielsweise der Ort des Elektrons von Anfang an sehr genau bekannt, d. h. u_0 nur in der Umgebung eines Punktes von Null verschieden ist, so kann φ nur dann einen endlichen Wert annehmen, wenn der durch u_0 ausgezeichnete Punkt τ_1 gerade mit dem durch die u' und S_l ausgezeichneten zusammenfällt.

Ferner ergibt sich aus unseren Formeln noch, daß man, unter genauer Umkehrung des im Teil I diskutierten Einwandes gegen die Ortsmessung, etwas über den Impuls des Elektrons erfahren kann, wenn man das absorbierende Atom nicht in die *Bild*ebene, sondern in die *Brenn*ebene setzt. Wir betrachten zunächst den einfachsten Fall, daß über den ursprünglichen Ort des Elektrons gar nichts bekannt sei; hingegen nehmen wir die anfänglichen Impulse des Lichtquants und des Elektrons als genau bekannt an. Anschaulich würde man in diesem Falle so argumentieren: ein in der Brennebene absorbiertes Lichtquant muß, ehe es durch die Linse ging, einer ebenen Welle gleichwertig gewesen sein, deren Fortpflanzungsrichtung sich aus der Lage des absorbierenden Atoms berechnen läßt. Andererseits ist durch Energie- und Impulssatz beim Comptoneffekt jedem Streuwinkel eine Frequenz eindeutig zugeordnet; man kennt also Richtung und Betrag des Impulses des gestreuten Lichtquants und kann daraus den Impuls des Elektrons nach dem Stoß berechnen.

Um diese Vorstellung nachzuprüfen, betrachten wir nicht die Ortswahrscheinlichkeit $\bar{\varphi}\psi + \bar{\psi}\varphi$, sondern die Wahrscheinlichkeit

$$\bar{a}_{l,m} \frac{\partial a_{l,m}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{a}_{l,m}}{\partial t} a_{l,m}$$

dafür, daß das erste Elektron im Zustand l ist und das Atom in der Brennebene angeregt wird. Nach (16) und (40) ist

$$\frac{\partial a_{l,m}(0_t t)}{\partial t} \to \int d\tau_1 \int d\tau_3 V^{t_0}(\mathfrak{r}_1) u_0(\mathfrak{r}_1) \bar{u}_l(\mathfrak{r}_1) S_l(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_3 t) u_0'(\mathfrak{r}_3) \bar{u}_m'(\mathfrak{r}_3) e^{2\pi i \nu_0 t}. \quad (42)$$

Zur Diskussion dieser Gleichung benutzen wir die Tatsache, daß S_l bis auf das Vorzeichen von r_{31}, d. h. bis auf die Fortpflanzungsrichtung der Wellen, in $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_3$ symmetrisch ist, so daß es also auch als eine von $\mathfrak{r}_3$ ausgehende Kugelwelle im $\mathfrak{r}_1$-Raum angesehen werden kann. Da die u' nur in der Umgebung eines Punktes der Brennebene von Null verschieden sind, hat das Integral über $\mathfrak{r}_3$ nur für das von diesem Punkte ausgehende $S_l(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_3 t)$ einen endlichen Wert; dieses S_l ist aber unterhalb der Linse eine ebene Welle der Form

$$S_l(\mathfrak{r}_1 t) = e^{-2\pi i(\nu_l t + \mathfrak{k}_l \mathfrak{r}_1)}. \quad (43)$$

[Der Vektor $\mathfrak{k}_l$ wurde in (43) so definiert, daß er die zur Wellennormalen entgegengesetzte Richtung, also die nach der anschaulichen Betrachtung für das wirkliche gestreute Lichtquant berechnete hat.] Da auch die Eigenfunktionen des als völlig frei betrachteten Elektrons ebene Wellen sind, läßt sich für (42) schreiben

$$\frac{\partial a_{l,m}(0_t t)}{\partial t} \to \int d\tau_1 e^{2\pi i \mathfrak{k}_0 \mathfrak{r}_1} e^{\frac{2\pi i}{h} \mathfrak{p}_0 \mathfrak{r}_1} e^{-\frac{2\pi i}{h} \mathfrak{p}_l \mathfrak{r}_1} e^{-2\pi i \mathfrak{k}_l \mathfrak{r}_1}. \quad (44)$$

Dabei sind die jetzt unwesentlichen von $\mathfrak{r}_3$ und t abhängigen Faktoren weggelassen, von denen wir uns nur zu merken brauchen, daß sie als Richtung von $\mathfrak{k}_l$ die anschaulich für das gestreute Lichtquant berechnete festlegen.

Das Integral (44) muß nun offenbar stets durch Interferenz verschwinden, wenn nicht die Summe der Exponenten Null ist. D. h., das Elektron kann nur mit merklicher Wahrscheinlichkeit im Zustand l sein, wenn gilt

$$h\mathfrak{k}_0 + \mathfrak{p}_0 = h\mathfrak{k}_l + \mathfrak{p}_l; \quad (45)$$

ferner ist nach (3) und (27)

$$hc \cdot |\mathfrak{k}_l| = h\nu_l = E_0 + h\nu_0 - E_l. \quad (46)$$

(45) und (46) bedeuten, wenn man $h\mathfrak{k}_l$ als den Impuls des gestreuten Lichtquants betrachtet, gerade Impuls- und Energiesatz; also müssen die aus ihnen folgenden Werte $\mathfrak{p}_l$ und E_l, für die (44) nicht verschwindet, mit den aus der anschaulichen Betrachtung folgenden Impuls- und Energiewerten übereinstimmen.

Eine analoge Überlegung gilt auch noch, wenn man das Elektron nicht als frei, sondern, wie es zur Ortsmessung nötig war, als an eine Ebene (etwa $z = 0$) gebunden betrachtet. Man kann seine Eigenfunktionen dann schreiben:

$$u(xyz) = e^{\frac{2\pi i}{h}(p_x x + p_y y)} \cdot f(z) \tag{47}$$

und erhält so für die beiden Impulskomponenten in der Ebene wieder eine Formel wie (45). Da von $\mathfrak{k}_i$ experimentell nur die Richtung bekannt ist, folgt daraus, solange über die Impulskomponente senkrecht zur Ebene nichts ausgesagt werden kann, nur eine Beziehung zwischen p_x und p_y. Fügt man aber noch die Annahme hinzu, daß die Bindung an die Ebene so stark ist, daß das Elektron bei dem Streuprozeß nicht in den nächsthöheren stationären Zustand in der z-Richtung übergegangen sein kann, so daß man also die gesamte Energieänderung der Impulsänderung *in* der Ebene zuschreiben darf, so kann man wieder p_x und p_y selbst berechnen.

Schließlich sei bemerkt, daß unser Resultat, daß die Abbildungsungenauigkeit auch quantentheoretisch nicht größer wird als $\frac{\lambda_0}{\sin \varepsilon}$, für $\lambda_0 \sim \frac{h}{\mu c}$ wegen der Größe der Impulsübertragung beim Comptoneffekt nicht mehr garantiert werden kann, da dann die bei der Summation über l' gemachte Annahme, der Nenner $E_0 - E_{l'} + h\nu_0$ in (22) dürfe konstant gehalten werden, unter Umständen falsch wird. Auf die schwierige Diskussion dieses Falles soll hier aber nicht eingegangen werden.

Herrn Prof. Heisenberg danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und zahlreiche Ratschläge bei ihrer Ausführung.

Der Ramaneffekt einiger Aminoverbindungen.

Von **A. S. Ganesan** und **V. N. Thatte** in Nagpur (Indien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. April 1931.)

Die Arbeit stellt eine Untersuchung der Ramanspektren der folgenden aromatischen Aminoverbindungen dar: Monomethyl-, Dimethyl- und Diäthylanilin, Ortho-, Para- und Metatoluidin und -Xylidin (1, 3, 5). Die Frequenzverschiebung 1604 tritt in allen diesen Stoffen auf, aber mit größerer Intensität als im Benzol. Die Benzolverschiebung 991 ist sehr stark in den Mono- und Dialkylanilinen, schwach in den Toluidinen und fehlt in dem symmetrisch gebauten Xylidin. Entsprechend treten die aliphatische und aromatische C—H-Verschiebung 2960 bzw. 3060 im Xylidin nicht deutlich auf. Daß die Verschiebung 3432 (2,91) nur beim Monoalkylanilin und nicht in den Dialkylanilinen auftritt, zeigt, daß diese Frequenz der N—H-Bindung zuzuschreiben ist. Die ultrarote Absorptionsbande 11,31 μ fehlt bei allen Stoffen.

1. Einleitung. Die große Wichtigkeit des Ramaneffektes ist dadurch bedingt, daß er eine weitgehende und leichte Methode zur Untersuchung der Ultrarotspektren der Stoffe liefert. Solche Untersuchungen sind von grundlegendem Interesse, da wir durch sie in den Stand gesetzt werden, in die Molekülstruktur einzudringen. Man ist mehr oder weniger allgemein der Ansicht, daß die verschiedenen Ramanfrequenzen eines Moleküls den Schwingungen seiner einzelnen Teile gegeneinander entsprechen, wobei jede Frequenz zu einer ganz bestimmten Schwingungsform gehört. Diese Auffassung von dem Ursprung der Frequenzen ist äußerst fruchtbar für die Verknüpfung der Ramanspektren der Moleküle mit ihrem Bau. Wir können gewisse Frequenzen einer bestimmten chemischen Bindung zuschreiben und es ist nun von Interesse, ihre Änderung von Verbindung zu Verbindung zu untersuchen. Diese Methode, die Frequenzen mit der chemischen Bindung in Beziehung zu setzen, kann höchstens eine grobe Annäherung an die Wirklichkeit bedeuten, und es bedürfen nicht so sehr die Frequenzänderungen für eine Bindung beim Übergang von einer Verbindung zur anderen einer Erklärung, als vielmehr die Güte der Übereinstimmung, die die für verschiedene Verbindungen mit derselben chemischen Bindung berechneten Frequenzen aufweisen. Denn in der Tat zeigt schon eine kleine Rechnung auf Grund der Schwingungstheorie, daß wir selbst im Falle einfacher Moleküle große Schwankungen erwarten sollten. Obgleich sich die Frage nach dem Ursprung der ultraroten Banden auf diese Weise nicht vollständig lösen läßt, wirft die Untersuchung dieser Banden für eng verwandte Moleküle beträchtliches Licht auf einige Seiten des Problems.

Tabelle 1.

Anilin

$\Delta\nu$		233	381	535	817		997	1028	1160	1277	1603		3055	3361
Ultrarot $\lambda\,\mu$	ber.	42,9	26,2	18,7	12,2		10,0	9,73	8,62	7,83	6,24		3,27	2,98
	beob.					11,3	10,0	9,7	8,5	7,6	6.6	6,1	3,3	2,8
Benzol				16,5		11,8	10,1		8,57			6,28	3,27	

Tabelle 2.

Monomethylanilin

Verschobene Linie Wellenlänge Å	Intensität	Wellenzahl im Vakuum cm^{-1}	Erregende Linie des Hg Å	Wellenzahlendifferenz $\Delta\nu$ cm^{-1}
5126,5	2	19 506	4358,3 (22 938 cm^{-1})	3432
5089,2	0	19 649		3289
5046,0	2	19 818		3120
5030,1	3	19 880		3058
4684,8	1	21 346		1592
4620,3	2	21 644	4046,6 (24 705 cm^{-1})	3061
4596,2	1	21 757	4358,3	1181
4557,6	5	21 941		997
4546,9	0	21 993		945
4478,1	0	22 331		607
4473,9	1	22 352		586
4446,5	0	22 490		448
4326,7	0	23 112	4046,6	1593
4250,8	2	23 525		1180
4217,2	5	23 712		993
4149,1	1	24 102		603

$\Delta\nu$		448	586	605		945	995		1180
Ultrarot $\lambda\,\mu$	ber.	22,3	17,0	16,5		10,6	10,0		8,47
	beob.				11,5		10,0	9,3	8,6

$\Delta\nu$					1592	3060	3120	3289	3432
Ultrarot $\lambda\,\mu$	ber.				6,28	3,28	3,20	3,04	2,91
	beob.	7,8	7,5	6,6	6,1	3,3			2,8

Tabelle 3.

Dimethylanilin

Verschobene Linie Wellenlänge Å	Intensität	Wellenzahl im Vakuum cm^{-1}	Erregende Linie des Hg Å	Wellenzahldifferenz $\Delta\nu$ cm^{-1}
5008,5	0*d*	19 966	4358,3 (22 938 cm^{-1})	2972
4687,3	3	21 334		1604
4654,7	0*d*	21 484		1454
4632,2	0*d*	21 588	4046,6 (24 705 cm^{-1})	3117
4598,5	1	21 746		2959
4591,2	1	21 781		2924
4584,2	0	21 814	4358,3	1124
4565,5	2	21 903		1035
4556,5	3	21 947		991
4548,2	1	21 987		951
4518,6	0	22 131		807
4506,3	3	22 191		747
4494,3	0	22 250		688

$\Delta\nu$		688	747	807		951	991	1035	
Ultrarot $\lambda\mu$	ber.	14,5	13,4	12,4		10,5	10,1	9,66	
	beob.				11,5	10,5	10,0	9,6	9,4

$\Delta\nu$		1124			1454	1604		2960	3117
Ultrarot $\lambda\mu$	ber.	8,88			6,88	6,23		3,37	3,21
	beob.	8,5	8,1	7,3	6,6-6,9	6,2	5,1	3,3	

Die chemischen Verbindungen, deren Ramanspektren in dieser Arbeit behandelt werden, gehören alle zu der unter dem allgemeinen Namen „aromatische Aminoverbindungen“ bekannten Gruppe. Das Monomethyl-, Dimethyl- und Diäthylanilin entstehen durch sukzessive Substitution des Wasserstoffs der NH_2-(Amino-)Gruppe des Anilins durch die entsprechenden aliphatischen Radikale. Die Xylidine sind mit Dimethylanilin isomer und das hier untersuchte Xylidin (1, 3, 5) ist symmetrisch gebaut, d. h. die beiden substituierten Methylgruppen und die Aminogruppe besetzen symmetrische Lagen im Benzolring. Die Toluidine sind mit Monomethylanilin isomer. Das Ramanspektrum des Anilins haben Pal und Sen Gulpta[1]) und auch Bonino und Brüll[2]) untersucht. Die ultraroten Spektren einiger dieser Verbindungen sind von Bell[3]) untersucht worden.

[1]) N. N. Pal u. P. N. Sen Gupta, Ind. Journ. Phys. **5**, 13, 1930.
[2]) G. B. Bonino u. L. Brüll, Gazz. Chim. Ital. **9**, 59, 1929.
[3]) F. K. Bell, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2192, 1925.

Tabelle 4.

Diäthylanilin

Verschobene Linie Wellenlänge Å	Intensität	Wellenzahl im Vakuum cm^{-1}	Erregende Linie des Hg Å	Wellenzahldifferenz $\Delta\nu$ cm^{-1}
5048,6	0	19 807		3131
5030,4	2 *d*	19 879		3059
5008,0	1 *d*	19 968	4358,3	2968
5000,1		20 000	(22 938 cm^{-1})	2938
4687,3	3	21 334		1604
4655,1	0	21 482		1456
4642,2	0	21 542		3163
4620,0	0	21 645	4046,6	3060
4600,5	1	21 737	(24 705 cm^{-1})	2968
4591,8	2	21 778		2927
				1160
4565,7	2	21 902		1036
4556,5	3	21 947		991
4538,2	1	22 035	4358,3	903
4519,1	0	22 128		810
4501,7	2	22 214		724
4463,1	0	22 406		532
4328,3	1 *d*	23 104		1601
4302,1	0	23 244		1461
4284,3	0	23 341		1364 ?
4247,2	0	23 545	4046,6	1160
4224,9	2	23 669		1036
4216,3	3	23 717		988
4201,4	1	23 802		903
4169,4	1	23 984		721

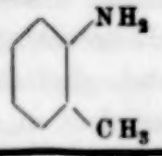
$\Delta\nu$		532	723		903	990	1036		1160
Ultrarot $\lambda\,\mu$	ber.	18,8	13,8		11,0	10,1	9,65		8,62
	beob.			11,6	10,9		9,8	9,2	8,6

$\Delta\nu$					1459	1602	2950	3060	3147	
Ultrarot $\lambda\,\mu$	ber.				6,85	6,24	3,40	3,27	3,18	
	beob.	8,2	7,8	7,2	6,6	6,1		3,3		2,3

2. Versuchsanordnung. Die Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung der Ramanspektren dieser Verbindungen liegt darin, daß sie sich bei Bestrahlung verfärben. Dies läßt sich weitgehend dadurch vermeiden, daß man die Flüssigkeiten im Vakuum destilliert, und man kann lange belichten, wenn man durch geeignete Filter das ultraviolette Licht fernhält. Bei

Tabelle 5.

Orthotoluidin

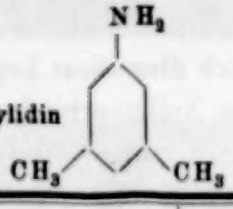


Verschobene Linie Wellenlänge Å	Intensität	Wellenzahl im Vakuum cm^{-1}	Erregende Linie des Hg Å	Wellenzahldifferenz $\Delta\nu$ cm^{-1}
4938,7	0	20 248		2690
4787,1	0	20 889	4358,3	2049 ?
4686,6	1 *d*	21 337	(22 938 cm^{-1})	1601
4656,7	0	21 474		1464
4627,7	0	21 609	4046,6	3096
4614,1	1	21 673	(24 705 cm^{-1})	3032
			4358,3	1265
4603,0	0 *d*	21 725	4046,6	2980
4590,4	0 *d*	21 785		2920
4565,2	2	21 905	4358,3	1033
4552,9	0	21 964		974
4543,9	0	22 008	4046,6	2697
4506,1	3	22 192	4358,3	746

$\Delta\nu$	746	974	1033	1265	1464	1601	2693	2950	3064
Ultrarot $\lambda\,\mu$ ber. . .	13,40	10,2	9,68	7,91	6,83	6,25	3,71	3,39	3,26

Tabelle 6.

Xylidin



Verschobene Linie Wellenlänge Å	Intensität	Wellenzahl im Vakuum cm^{-1}	Erregende Linie des Hg Å	Wellenzahldifferenz $\Delta\nu$ cm^{-1}
4690,5	3	21 320		1618
4639,1	1	21 556		1382
4616,9	2	21 660		1278
4590,5	1	21 784		1154
4577,5	1	21 846		1092
4566,4	0	21 899	4358,3	1039
4543,0	1	22 012	(22 938 cm^{-1})	926
4511,7	0	22 166		772
4500,0	1	22 222		716
4468,3	1	22 380		558
4464,3	0	22 400		538

$\Delta\nu$	538	558	716	772	926	1039	1092	1154	1278	1382	1618
Ultrarot $\lambda\,\mu$ ber. . .	18,6	17,9	13,9	12,9	10,8	9,62	9,16	8,67	7,82	7,24	6,18

unseren Versuchen wurden die Flüssigkeiten unter sehr niedrigem Druck destilliert, in Woodsche Röhren eingeschmolzen und mit dem Licht eines Quecksilberbogens belichtet, das durch eine Lösung von Chininsulfat filtriert war. Fing die Flüssigkeit an, sich zu verfärben, so wurde sie wieder destilliert und dann die Belichtung fortgesetzt. Die Aufnahmen wurden mit dem Hilgerschen Quarzspektrographen E 3 auf „Ilford high speed backed"-Platten gemacht. Das bei gewöhnlicher Temperatur feste Paratoluidin wurde in einer benzolischen Lösung untersucht.

3. Ergebnisse und Diskussion. Die folgenden Tabellen enthalten die Analysenergebnisse der gestreuten Spektren. Am Fuße jeder Tabelle findet sich eine Hilfstabelle, in der die erste Reihe die verschiedenen Ramanfrequenzen, die zweite Reihe die entsprechenden ultraroten Wellenlängen in μ und die dritte die wirklich beobachteten ultraroten Wellenlängen, soweit sie zur Verfügung standen, gibt. Diese Werte stammen aus den Bellschen Absorptionskurven im Ultrarot (l. c.). Die Zahlen in Tabelle 1 für die Ramanverschiebungen des Anilins sind der Arbeit von Pal und Sen Gupta (l. c.) entnommen. Die letzte Reihe dieser Tabelle gibt die Ultrarotwerte für die Benzolstreuung[1]). Die Spektren des Meta- und Paratoluidins sind genau gleich dem der Orthoverbindung, abgesehen von Intensitätsänderungen der Linien; infolgedessen wurden diese Werte nicht besonders angeführt.

Ein allgemeiner Überblick über diese Ergebnisse zeigt, daß die Benzollinien in den Spektren aller Anilinverbindungen sämtlich auftreten, aber die Intensitätsänderungen der entsprechenden Verschiebungen und das Auftreten neuer Ramanlinien in den verschiedenen Flüssigkeiten unterscheidet diese Spektren leicht von dem des Benzols und zeigt den störenden Einfluß der NH_2- und Alkylgruppen auf den Benzolring.

Die wichtigste Verschiebung im Benzol, nämlich 991 (10,1 μ), erscheint stark im Anilin und in den Mono- und Dialkylanilinen. Sie erscheint verschoben und sehr schwach im Orthotoluidin, noch schwächer in der Metaverbindung (die Intensität für die Paraverbindung konnte, da diese in benzolischer Lösung untersucht wurde, nicht bestimmt werden) und fehlt vollständig beim Xylidin. Das Verhalten dieser Ramanverschiebung in diesen Verbindungen entspricht ihrem Verhalten in den Spektren des Benzols und seiner Derivate[2]). Diese Verschiebung, die beim Benzol außerordentlich stark auftritt, ist beim Toluol und Äthylbenzol, in denen sie noch

[1]) A. L. Ganesan u. S. Venkateswaran, Ind. Journ. Phys. **4**, 195, 1929.
[2]) A. S. Ganesan u. S. Venkateswaran, l. c.

stark ist, nach 1005 verschoben, und in den Xylenen, bei denen die Intensität erheblich nachläßt, nach 1000. Selbst hier liegt die kleinste Intensität beim Paraxylen, wo die beiden Methylgruppen symmetrisch im Ring liegen. Schreibt man diese Frequenz dem Benzolkern zu, so sollte bei einer

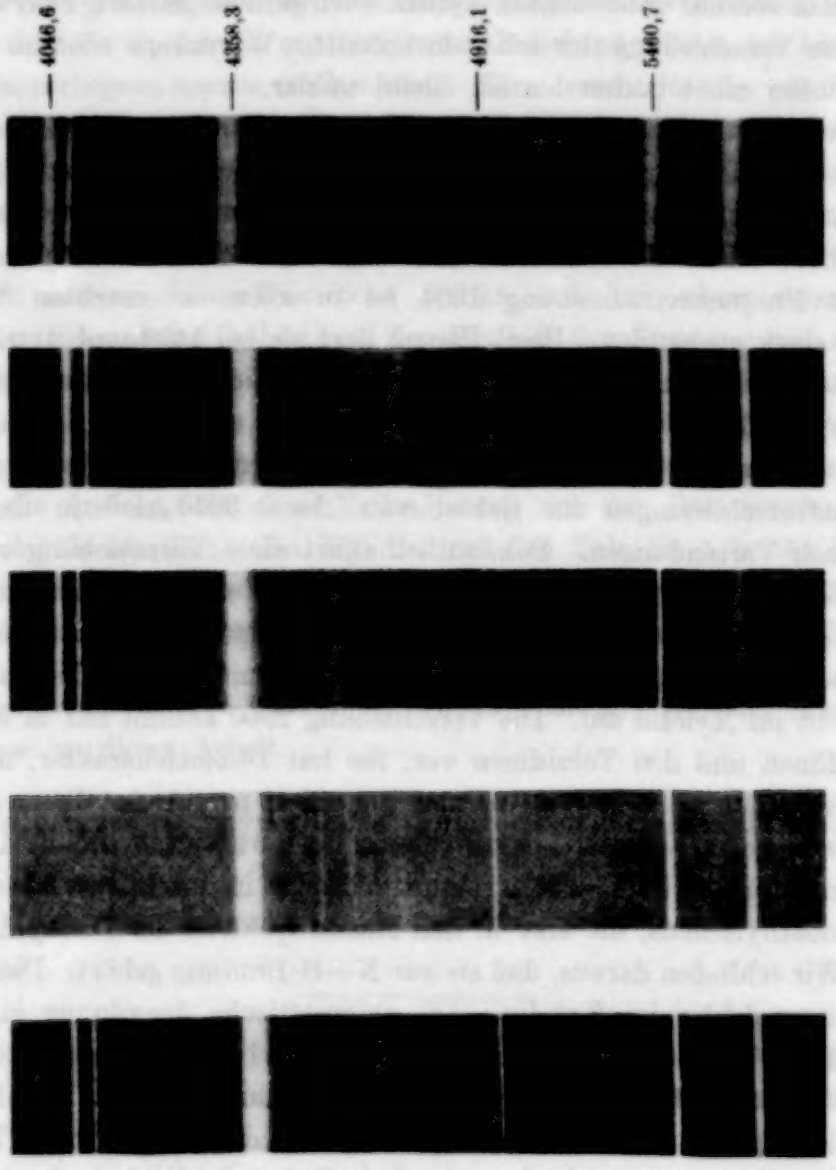


Fig. 1.
a) Monomethylanalin, b) Dimethylanalin, c) Diäthylanalin, d) Orthotoluidin, e) Xylidin.

unsymmetrischen Belastung des Ringes in einer Ecke diese Schwingung unbeeinflußt bleiben, während sie um so stärker beeinflußt wird, je symmetrischer die Belastung ist. Dies ist wahrscheinlich der Grund für ihr Verschwinden im Xylidin.

Die Frequenzverschiebung 1035, die im Benzol nicht auftritt, erscheint in allen Substitutionsprodukten außer dem Monomethylanilin. Sie hat im Xylidin ihr Intensitätsminimum. Es handelt sich hier um eine Frequenz, die durch die unsymmetrische Belastung des Benzolkerns entsteht, und es ist bei dem von uns untersuchten Xylidin auch ganz folgerichtig zu erwarten, daß diese Verschiebung nur schwach auftritt. Warum sie aber im Monomethylanilin nicht vorhanden ist, bleibt unklar.

Die Frequenzverschiebung 1176 (8,57 μ) des Benzols erscheint an fast derselben Stelle beim Monomethylanilin; sie verringert sich auf 1160 im Xylidin und Diäthylanilin und auf 1124 im Dimethylanilin. Sie fehlt im Orthotoluidin. Interessant ist, daß sie auch beim Orthoxylen fehlt.

Die Frequenzverschiebung 1604 ist in allen untersuchten Verbindungen stark vorhanden. Beim Benzol liegt sie bei 1592 und ist ziemlich schwach. Denselben Benzolwert zeigt sie im Monomethylanilin und einen etwas vergrößerten Wert 1618 im Xylidin.

Eine interessante Untersuchung erlaubt auch das Verhalten der großen Frequenzverschiebungen im Gebiet von $\Delta\,\nu = 3000\,\mathrm{cm}^{-1}$ in den verschiedenen Verbindungen. Bekanntlich rührt diese Verschiebung von der C—H-Bindung und hat zwei Werte: 2960 (3,37 μ), charakteristisch für aliphatische Verbindungen, und 3060 (3,28 μ), charakteristisch für aromatische Verbindungen. Diese letztere Verschiebung tritt in den Anilinen, aber nicht im Xylidin auf. Die Verschiebung 2960 kommt nur in den Dialkylanilinen und den Toluidinen vor. Sie hat Dublettcharakter, nämlich die Verschiebungen 2970 (3,37 μ) und 2920 (3,42 μ). Außer diesen beiden Verschiebungen tritt im Monomethylanilin noch 3432 (2,91 μ) auf, die man aus dem Anilin als 3361 (2,98 μ) kennt und auch in der Ultrarotabsorption des Monoäthylanilins, die aber in den Ramanspektren der Dialkylderivate fehlt. Wir schließen daraus, daß sie zur N—H-Bindung gehört. Diese Verschiebungen fehlen im Xylidin. Die symmetrische Anordnung in dieser Verbindung scheint sowohl die charakteristischen Ringfrequenzen 991 und 3060 als auch die aliphatische Verschiebung 2960 zu beeinflussen.

Beim Xylidin finden wir eine starke Verschiebung bei 1278 (7,82 μ), die die Anilinderivate nicht haben. Das Orthotoluidin hat als stärkstes $\Delta\,\nu$ 746, das Metatoluidin dagegen $\Delta\,\nu$ 1033. Die Bande bei 11,3 μ, die in der Ultrarotsabsorption aller Anilinverbindungen auftritt, fehlt in ihren Ramanspektren durchgängig.

Es erscheint nicht unangemessen, noch einige Worte über das kontinuierliche Spektrum zu sagen, das sich bei der Untersuchung der Ramanspektren findet. Daß das Auftreten des kontinuierlichen Spektrums reell

und nicht auf das Vorhandensein fluoreszierender oder anderer Verunreinigungen zurückzuführen ist, ist allgemein anerkannt. Seine Erklärung ist nicht ganz klar, es ist aber bezeichnend, daß es in frisch destillierten Lösungen nicht auftritt. Im Laufe der Untersuchungen fanden wir aus einer großen Zahl Platten, die wir verschieden lange belichtet hatten, daß das kontinuierliche Spektrum mit steigender Belichtungsdauer im Lichte des Quecksilberbogens immer stärker wird. Dies spricht für die von Pal und Sen Gupta gegebene Erklärung, daß es nämlich auf irgendeine Art photochemischer Dissoziation zurückzuführen sei, wobei die von den dissoziierten Teilchen aufgenommene kinetische Energie aus dem einfallenden Lichtquant stammt.

Ein anderer bemerkenswerter Punkt, auf den schon verschiedene Forscher hingewiesen haben, ist der Einfluß der Streuung auf die unverschobenen Linien selbst. Zweifellos verbreitern sich die Linien unsymmetrisch auf beiden Seiten und auch die Intensität der Verbreiterung ist stärker auf der langwelligen Seite als auf der kurzwelligen. Das unterstützt die Ansicht, daß diese Verbreiterung von den Rotationsfrequenzen des Moleküls herrührt. Im Xylidin und den Toluidinen bricht die Verbreiterung plötzlich an einer klaren scharfen Kante etwa 15 Å von der langwelligen Seite der Hauptlinie ab.

Mit großer Freude danken wir Herrn Prof. M. Owen für sein großes Interesse an dieser Arbeit.

Nagpur, Indien, Physics Department, College of Science, 28. März, 1931.

Verschiedene Statistiken und ihre Formeln.

Von **Seitarô Suzuki** in Fukuoka (Japan).

(Eingegangen am 19. März 1931.)

Um den Zusammenhang zwischen der alten und den neuen Statistiken zu klären, werden einige Darstellungen einer Formel, die für sie alle gilt, abgeleitet. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit für die Existenz vieler anderer Formen von Statistiken. Z. B. wird die verallgemeinerte Form der Fermi-Diracschen Statistik nach der Polynommethode aus unserer Formel erhalten. Diese Statistik ist aufs innigste mit der Forderung verknüpft, daß es eine obere Grenze für die Energiedichte gibt. Beide liefern für das Lichtquant dieselbe Form und weichen nur für die Gase voneinander ab.

Zurzeit gibt es drei verschiedene Statistiken, die als Maxwell-Boltzmannsche, Bose-Einsteinsche und Fermi-Diracsche bekannt sind. Um diese Statistiken mit einer einzigen Formel zu umfassen, sind verschiedene Methoden angegeben worden. Gleichzeitig kann man die Brillouinsche Theorie [1]), die Polynommethode und die Planck-Sommerfeldsche Zustandssumme [2]) unter anderen dazu verwenden, weitere Statistiken abzuleiten. Setzt man zum Beispiel in der Brillouinschen Formel

$$\log W = -n \log n + (n - g/a) \log (g - an) + \text{const}, \qquad (1)$$

wo n und g die Zahl der Teilchen bzw. der Zellen des Phasenvolumens bedeuten, für $a + 1$ anstatt -1, so kann man neben den bekannten noch eine große Zahl neuer Statistiken erhalten [3]).

In dieser Beziehung weist die Polynommethode mancherlei Vorteile auf. Sie gestattet die Verallgemeinerung der Fermi-Diracschen Statistik. Zu diesem Zweck braucht man jedoch eine Verallgemeinerung des Pauliprinzips. Dies geschieht dadurch, daß man annimmt, daß in eine Zelle des Phasenvolumens m Teilchen eintreten dürfen und nicht mehr. Zur Erklärung der Periodizität der chemischen Elemente hat Pauli $m = 1$ gesetzt. Es kann sein, daß später einmal zur Erklärung anderer physikalischer Erscheinungen ein entsprechendes Verbot mit m größer als 1 notwendig werden wird.

---

[1]) L. Brillouin, C. R. **184**, 589, 1927.

[2]) M. Planck, Wärmestrahlung, S. 204, 1923; A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.

[3]) Um den Ausdruck für die Entropie einer Gesamtheit materieller Teilchen zu erhalten, muß die Summation über alle Elemente des Phasenvolumens erstreckt werden (vgl. Brillouin, l. c.).

Diese Verallgemeinerung führt zu der folgenden Statistik. Angenommen, n Teilchen gehören zu g Zellen des Phasenvolumens in einem gewissen Energieniveau und seien unserem Verbot unterworfen. Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit ist infolgedessen durch die Zahl der Kombinationen von g Elementen zu je n gegeben, wobei Wiederholungen $m-1$-mal erlaubt sind. Sie ist gegeben durch den Koeffizienten von z^n in der Entwicklung von

$$(1 + z + z^2 + \cdots + z^m)^g$$

oder

$$\left(\frac{1 - z^{m+1}}{1 - z}\right)^g. \tag{2}$$

Dieser lautet

$$g \sum_{\mu=0}^{q} \frac{(-1)^\mu [g + p - (m+1)\mu - 1]!}{[n - (m+1)\mu]!\, \mu!\, (g - \mu)!}, \tag{3}$$

wo die Summation so weit zu erstrecken ist, daß

$$(m+1)\, q \leqq p < (m+1)\,(q+1).$$

Der Logarithmus von (3) entspricht (1). Daß sie sich entsprechen, ist aber nicht so ohne weiteres einzusehen. Um das klarer zu machen, müssen wir den Ausdruck für die mittlere Energie bilden, indem wir von der Annahme ausgehen[1]), daß kein Teilchen der Gesamtheit mehr als m Energiequanten tragen kann. Diese Annahme bedeutet im wesentlichen dasselbe wie die Verallgemeinerung des Pauliprinzips und führt zur gleichen Formel, wie wir gleich sehen werden. Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit ist gleich dem Koeffizienten von $z^{p\varepsilon}$ in

$$\left(\frac{1 - z^{(m+1)\varepsilon}}{1 - z}\right)^n,$$

wo ε das Energiequantum und n die Teilchenzahl bedeuten. Dieser Koeffizient wird sehr einfach durch das Cauchysche Integral

$$\oint \frac{dz}{z^{p\varepsilon+1}} \left(\frac{1 - z^{(m+1)\varepsilon}}{1 - z}\right)^n \tag{4}$$

gegeben, wo die Integration um $z = 0$ zu führen ist. Die Methode des steilsten Abfalls, wie sie Darwin und Fowler[2]) verwendet haben, gestaltet die Auswertung einfacher als das Polynom selbst.

$$\frac{1}{z^{p\varepsilon}} \left(\frac{1 - z^{(m+1)\varepsilon}}{1 - z^\varepsilon}\right)^n$$

---

[1]) S. Suzuki, Phys. ZS. **31**, 618, 1930.
[2]) R. H. Fowler, Statistical Mechanics, S. 25, 1929.

hat nur ein Minimum bei $z = \Theta$ zwischen 0 und einer vorgegebenen positiven Zahl[1]), vorausgesetzt, daß

$$(m+1)\,n > p.$$

Θ ist die Wurzel von

$$\frac{d}{dz}\left[\frac{1}{z^{p\varepsilon}}\left(\frac{1-z^{(m+1)\varepsilon}}{1-z^{\varepsilon}}\right)^{n}\right] = 0$$

oder

$$\bar{E} = \frac{\varepsilon\Theta^{\varepsilon}}{1-\Theta^{\varepsilon}} - \frac{(m+1)\,\varepsilon\Theta^{(m+1)\varepsilon}}{1-\Theta^{(m+1)\varepsilon}}, \tag{5}$$

wo

$$\bar{E} = \frac{p\varepsilon}{n}$$

und aus thermodynamischen Gründen

$$\Theta = e^{-\frac{1}{kT}}.$$

Setzen wir $m = 1$, so reduziert sich diese Gleichung auf die von Fermi-Dirac:

$$\bar{E} = \frac{\varepsilon\Theta^{\varepsilon}}{1-\Theta^{\varepsilon}} - \frac{2\,\varepsilon\Theta^{2\varepsilon}}{1-\Theta^{2\varepsilon}} = \frac{\varepsilon\Theta^{\varepsilon}}{1+\Theta^{\varepsilon}}.$$

Andererseits kann man zur Brillouinschen Statistik folgendermaßen gelangen. Die Zahl der Möglichkeiten, einem von n Teilchen ein Quant beizugeben, ist gleich n, während man ein weiteres Quant den übrigbleibenden Teilchen nur auf $n-1$ Arten zulegen kann, wenn ein Teilchen nicht mehr als ein Quant halten kann. Allgemein kann man ansetzen, daß die Wahrscheinlichkeit für das zweite Quant nur $(n-a)$ beträgt, für das dritte $(n-2\,a)$ usw., wo a je nachdem negativ oder positiv sein kann. Die Zahl der Kombinationen für p Quanten ist also

$$n\,(n-a)\,(n-2\,a)\cdots\big(n-(p-1)\,a\big).$$

Sind alle Quanten in jeder Hinsicht gleich, so lautet die thermodynamische Wahrscheinlichkeit:

$$W = \frac{n\,(n-a)\ldots(n-ka)\ldots(n-(p-1)\,a)}{p!} = \frac{a^{p}\,\Gamma\left(\frac{n}{a}+1\right)}{\Gamma(p+1)\,\Gamma\left(\frac{n}{a}-p\right)}. \tag{6}$$

Der Fall

$$n \leqq ka,$$

[1]) Fowler behandelt hauptsächlich den Fall $0 < \Theta < 1$, aber sein Ergebnis ist auch auf $\Theta > 1$ ausgedehnt, und der Beweis läuft im wesentlichen genau so.

in dem a positiv ist, läßt sich nicht vorstellen. Er tritt ein, wenn alle Teilchen mit Energiequanten gesättigt sind. Aus (6) folgt

$$\frac{S}{k} = \log W = \frac{n}{a}\log n - p\log p - \left(\frac{n}{a} - p\right)\log(n - ap)$$

mit

$$p = \frac{\overline{E}}{\varepsilon}$$

und nach der Beziehung

$$\frac{dS}{d\overline{E}} = \frac{1}{T},$$

$$\frac{1}{kT} = \frac{1}{\varepsilon}\log\left(\frac{n\varepsilon}{\overline{E}} - a\right).$$

So wird schließlich

$$\overline{E} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + a}. \tag{7}$$

Ich glaube, daß sich diese Gleichung klarer als die Brillouinsche physikalisch deuten läßt.

Die Beziehung zwischen den beiden Parametern m und a in (5) und (7) wird durch diese beiden Gleichungen nur für zwei Grenzfälle explizit gegeben; es ist nämlich

$$m = \infty \text{ bei } a = -1 \text{ (Anziehung)},$$
$$m = 1 \text{ bei } a = +1 \text{ (Abstoßung)}.$$

Ich habe seinerzeit (5) aus der Planckschen Zustandssumme abgeleitet[1]). Wir wollen jetzt die von Sommerfeld[2]) stammende verallgemeinerte Form benutzen, um den Unterschied zwischen der Theorie der oberen Grenze für die Energiedichte und dem verallgemeinerten Verbotssatz kennen zu lernen. In der Sommerfeldschen Gleichung für die Statistik eines Elektronengases

$$\beta pv = \sum_k \log \sum_n e^{-\beta n_k \varepsilon_k}), \qquad \beta = \frac{1}{kT},$$

in der n_k dem n in (6) entspricht, und ε_k die Energie des k-ten Quantenzustandes bedeutet, muß nach Pauli die Summation für n bei einer be-

---

[1]) S. Suzuki, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **10**, 175, 1928.
[2]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.
[3]) Aus der ursprünglichen Gleichung ist hier die Konstante α ausgelassen.

stimmten Zahl abbrechen, wogegen für die Summation über k keine Einschränkung existiert. Anders verhält es sich bei meiner Theorie [1]), bei der auch die Summation über k bei einem endlichen Gliede abgebrochen werden muß, weil ich annehme, daß auch ε_k eine obere Grenze hat. Natürlich spielt diese letztere Summation in der Lichtquantenstatistik keine Rolle und die Formel ist für beide Annahmen dieselbe, so daß die wesentlichen Züge der letzteren Theorie erst bei der Gasstatistik in Erscheinung treten.

The Department of Agriculture, The Kyushu Imperial University.

[1]) S. Suzuki, l. c.

Über Absorption und Streuung von γ-Strahlen.

Von **J. C. Jacobsen** in Kopenhagen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1931.)

Relative Absorptionsmessungen für γ-Strahlen von Radium und von MsTh″ ergeben in Übereinstimmung mit früheren Resultaten, daß die Absorption pro Elektron mit der Atomnummer zunimmt, und daß die Zunahme wesentlich größer ist für die γ-Strahlung von ThC″ als für die γ-Strahlung von Radium. Im Gegensatz zu der charakteristischen Unstetigkeit in der Änderung der Absorption mit steigender Atomnummer, die neuerdings von Meitner und Hupfeld gefunden ist, zeigen die Resultate einen stetigen Anstieg von Absorption pro Elektron mit der Atomnummer.

1. Wenn ein Bündel von γ-Strahlen mit kleinem Öffnungswinkel durch eine Schicht von Materie mit der Dicke d hindurchgeht, wird die Intensität der durchgegangenen Strahlung dargestellt durch

$$J = J_0 e^{-\mu d}, \tag{1}$$

wo μ je nach den Umständen als Absorptions- oder Streukoeffizient gedeutet wird. Von den zahlreichen Arbeiten, die über die Messung von Absorptions- und Streukoeffizienten publiziert worden sind, seien hier nur genannt die umfangreichen Untersuchungen von Kohlrausch[1]) und die Arbeiten von Ahmad[2]), die mit der γ-Strahlung von Radium ausgeführt sind. In jüngster Zeit haben Tarrant[3]), Meitner und Hupfeld[4]) und Chao[5]) ähnliche Versuche mit der γ-Strahlung von ThC″ ausgeführt, um die Richtigkeit der Streuungsformel von Klein-Nishina zu prüfen. Als gemeinsames Resultat aller dieser Versuche ergibt sich, daß für harte γ-Strahlen der Streukoeffizient pro Elektron als Funktion der Atomnummer Z des durchstrahlten Elements für kleine Werte von Z einen konstanten Wert hat, um dann, wenn Z größer wird, allmählich anzusteigen; in Einzelheiten gehen aber die Zahlenwerte ziemlich weit auseinander.

Für die γ-Strahlung von Radium, die über ein beträchtliches Wellenlängenintervall ausgedehnt ist, ist immer gefunden worden, daß nach Filterung durch etwa 3,5 cm Blei die Strahlung sich in bezug auf die Formel (1) durchaus wie eine homogene Strahlung verhält, indem die

[1]) K. W. F. Kohlrausch, Probleme der γ-Strahlung. Braunschweig, Sammlung Vieweg, 1927.

[2]) M. Ahmad, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 507, 1924; **109**, 207, 1925.

[3]) G. T. P. Tarrant, ebenda **128**, 345, 1930.

[4]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, ZS f. Phys. **67**, 147, 1931.

[5]) C. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 431, 1930.

Intensität der Strahlung innerhalb der Meßgenauigkeit exponentiell mit wachsender Filterdicke abnimmt. Für die γ-Strahlung von ThC'', wo die spektrale Zusammensetzung gänzlich verschieden ist von der γ-Strahlung von Radium, indem sie im kurzwelligen Gebiet nur eine einzige Spektrallinie mit der Wellenlänge 4,7 X-E. enthält, haben Meitner und Hupfeld gleicherweise eine exponentielle Abnahme der Intensität der Strahlung mit wachsender Schichtdicke gefunden.

Es scheint daher, daß der gemessene Wert von μ gegen Änderungen in der spektralen Zusammensetzung der Strahlung nur wenig empfindlich ist, die, besonders für die γ-Strahlung von Radium, bei Änderung der Schichtdicke zu erwarten sind. Nun ist der exponentielle Verlauf irgendeiner Kurve an sich kein scharfes Kriterium wegen der Anschmiegsamkeit der

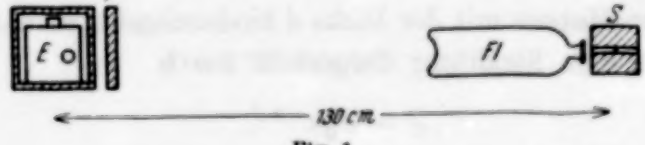


Fig. 1.

Exponentialfunktion; da aber die anscheinende Homogenität der γ-Strahlung von Radium nicht einfach zu erklären ist, wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, über die im folgenden berichtet wird, um zu sehen, ob die gefundenen Abweichungen von der reinen Elektronenstreuung sich mittels einer unabhängigen Methode reproduzieren lassen.

2. Eine Meßmethode, die für Relativmessungen geeignet ist, gewinnt man durch die Anwendung der zu untersuchenden Substanzen in Lösung. In der in Fig. 1 gezeigten Anordnung (im folgenden mit Anordnung I bezeichnet), die für eine orientierende Versuchsreihe benutzt wurde, ist S die Strahlungsquelle, die von einem Bleischutz umgeben ist; die Strahlung tritt durch einen zylindrischen Kanal von 1 cm Weite und 5 cm Tiefe hinaus; Zweck des Bleischutzes ist, die Streustrahlung von den Wänden des Zimmers herabzusetzen. *Fl* ist eine Flasche, die mit der zu untersuchenden Lösung bis auf wenige Kubikzentimeter gefüllt wird. E ist ein Goldblattelektrometer, das allseitig mit 1 cm Blei geschützt ist, ein Bleifilter F wird unmittelbar vor das Elektrometer gestellt.

Das Prinzip der Meßmethode ist nun folgendes: Gleichheit der Streuung von zwei Lösungen wird durch Gleichheit der entsprechenden Fallzeiten konstatiert; eine chemische Analyse der Lösungen zeigt dann, ob die Zahl von Elektronen pro Kubikzentimeter die gleiche ist; wenn dies der Fall ist, folgt, daß der Streukoeffizient pro Elektron für die beiden Lösungen derselbe ist. Über den Absolutwert des Streukoeffizienten gewinnt man

dagegen keinen Aufschluß; eine Prüfung der theoretischen Formeln für den Comptoneffekt ist daher mittels dieser Methode nicht möglich. Der Hauptvorteil der Methode ist, daß sie eindeutige Aufschlüsse darüber gibt, inwieweit die Schwächung der Strahlung durch die Zahl von Elektronen bestimmt ist; nach den Arbeiten von Chao und von Meitner und Hupfeld scheint es, daß diese Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Theorie des einfachen Comptoneffekts nur für die leichtesten Elemente erfüllt ist.

Die praktische Ausführung der oben skizzierten Methode sei an Hand der in Fig. 2 und Tabelle 1 gegebenen Resultate gezeigt, die zugleich eine Diskussion der Meßgenauigkeit ermöglichen.

Die Zahlen der Abszissenachse in Fig. 2 geben, mit der Loschmidtschen Zahl ($6{,}03 \cdot 10^{23}$) multipliziert, die Zahl von Elektronen pro Kubik-

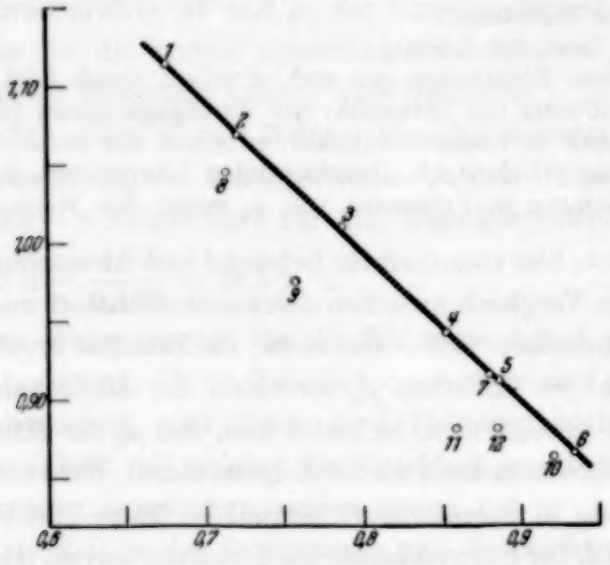


Fig. 2.

zentimeter, die Ordinaten geben den Logarithmus des in willkürlichen Einheiten gemessenen Ionisationsstroms im Blattelektrometer.

Man sieht, daß die Punkte für Schwefelsäure und für Zinkchlorid sich auf einer geraden Linie einordnen. Das Resultat für Zinkchlorid läßt sich nun folgendermaßen ausdrücken: Interpoliert man zwischen den Punkten 4 und 5 (Fig. 1) bis auf einen Punkt mit der Abszisse 0,880, so findet man dieselbe Ordinate wie für die Lösung von Zinkchlorid mit Abszisse 0,880, oder anders ausgedrückt: die benutzte Lösung von Zinkchlorid und eine Lösung von Schwefelsäure mit derselben Zahl von Elektronen pro Kubikzentimeter zeigen die gleiche Absorption. Ehe man hieraus eindeutige Schlüsse ziehen kann, muß zuerst überprüft werden, ob die gemessene Absorption der Strahlung in Schwefelsäure eindeutig durch die Zahl von Elektronen bestimmt

Tabelle 1. γ-Strahlen von Radium, Filter 6 cm Blei[1]).

1	2	3	4	5	6	7
1	H_2SO_4	1,256	0,6772	1,114	—	—
2	—	352	7224	069	—	—
3	—	491	7878	1,010	—	—
4	—	633	8534	0,943	—	—
5	—	704	8859	912	—	—
6	—	813	9328	866	—	—
7	$ZnCl_2$	1,748	8798	916	—	—
8	$Pb(NO_3)_2$	390	7146	1,045	0,0340	28,5
9	$UO_2(NO_3)_2$	499	7576	0,975	0,0630	45,0
10	$AgNO_3$	838	9197	863	0,0160	5,5
11	$Hg(NO_3)_2$	735	8590	881	0,0590	28,5
12	NaJ	864	0,8850	0,881	0,0330	8,0

Spalte 1: Nummer der entsprechenden Lösung in Fig. 2.
„ 2: Gelöste Substanz.
„ 3: Spez. Gew. der Lösung.
„ 4: Zahl von Elektronen pro cm^3, dividiert durch $6{,}03 \cdot 10^{23}$.
„ 5: Logarithmus der Intensität der durchgegangenen Strahlung.
„ 6: Differenz in Elektronendichte zwischen der benutzten Lösung und einer gleich stark absorbierenden Lösung von Schwefelsäure.
„ 7: Abweichung in Prozenten von μ_e gegen den Normalwert.

wird. Man könnte hier eventuell für Schwefel eine Abweichung erwarten; es wurde daher ein Vergleich zwischen Schwefelkohlenstoff und Salpetersäure ausgeführt in derselben Weise wie oben; als Resultat ergab sich, daß der Streukoeffizient pro Elektron μ_e innerhalb der Meßgenauigkeit derselbe war; wie später gezeigt wird, bedeutet dies, daß μ_e für Schwefel höchstens um etwa 1% größer sein kann als für Salpetersäure. Wird nun angenommen, daß die Streuung in Salpetersäure normal ist (reine Elektronenstreuung), so folgt, daß auch für Schwefelsäure die Streuung normal ist. Als „Normallösung" ist Schwefelsäure besonders geeignet, wegen ihres hohen spezifischen Gewichts. Für nahezu alle Lösungen von Metallsalzen ist es möglich, eine Mischung von Schwefelsäure und Wasser herzustellen mit derselben Zahl von Elektronen pro Kubikzentimeter. Daß in Fig. 2 die durch die Punkte für Schwefelsäure bestimmte „Normalkurve" logarithmisch ist, ist vermutlich durch die zufällige Wahl von Flasche, Öffnungswinkel des Strahlenkegels usw. bedingt. Das Hauptresultat dieser Messungen ist, daß für die Elemente bis Zink ($Z = 30$) die Streuung innerhalb der Meßgenauigkeit eine reine Elektronenstreuung ist, während für die schwereren Elemente Abweichungen auftreten, die mit wachsender Atomnummer immer größer

[1]) Die Absorption in der Flasche entspricht 3 cm Bleiäquivalent; eine Filterung von 6 cm Blei bedeutet daher, daß außer der Flasche noch ein Bleifilter von 3 cm vor das Elektrometer gestellt war.

werden. Die Abweichungen treten dadurch zutage, daß für eine solche Lösung der entsprechende Punkt unter die „Normalkurve" fällt, daß also eine bestimmte Absorption durch eine kleinere Zahl von Elektronen bewirkt wird als für Schwefelsäure.

Um die Meßgenauigkeit diskutieren zu können, sei erst die Bestimmung der Größe einer solchen Abweichung ausgeführt. Aus Fig. 2 wird entnommen, daß eine Lösung von Bleinitrat mit der Elektronenkonzentration 0,715 die gleiche Absorption zeigt wie eine Lösung von Schwefelsäure mit Elektronenkonzentration 0,748; es wird nun die Annahme gemacht, daß die Intensität der Strahlung, die in das Elektrometer gelangt, dargestellt werden kann durch

$$J = J_0 \cdot f(\mu_e \cdot \chi),$$

wo χ die Elektronendichte ist und μ_e der Streukoeffizient pro Elektron. Wird nun ferner für die normal streuende Schwefelsäure $\mu_e = 1$ gesetzt und für die stärker streuende Lösung von Bleinitrat $\mu_e = 1 + \alpha'$, so ist $715\,(1 + \alpha') = 748$, oder $\alpha' = 4{,}70\%$. Für die benutzte Lösung von Bleinitrat gehören 16,8% von den Elektronen zu den Bleiatomen; für Blei erhält man daher als Relativwert für den Streukoeffizient pro Elektron $\mu_e = 1 + \alpha$, wo $\alpha = \dfrac{4{,}70}{0{,}168} = 28{,}5\%$[1]).

In derselben Weise wurden für die Elemente Ag, J, Hg und U die Abweichungen bestimmt, die in Tabelle 1 angegeben sind.

Die Meßgenauigkeit wird durch zwei Faktoren bestimmt, nämlich

1. die Genauigkeit, mit welcher die Gleichheit von zwei Fallzeiten für ein Blattelektrometer konstatiert werden kann;

2. die Genauigkeit in der Bestimmung von der Elektronendichte.

Wenn die Messungen mit Blattelektrometer mittels Stoppuhr und visueller Beobachtung ausgeführt werden, ist als mittlerer Fehler für eine Einzelmessung etwa 3% und für das Mittel aus zehn Messungen etwa 1% anzusetzen; dies dürfte eine allgemein bekannte Tatsache sein. Wenn über zehn Messungen gemittelt wird, können die subjektiven Fehler, die bei der visuellen Beobachtung entstehen, als eliminiert angesehen werden; der restliche Fehler von 1% rührt deshalb von dem Instrument selbst her („cri-cri"-Effekt, Luftströmungen usw.). Um den cri-cri-Effekt möglichst herabzusetzen, wurde das Blatt (Aluminium) mittels zweier ganz schmaler Streifen aus Goldblatt von etwa 5 mm Länge aufgehängt; das Blatt war

[1]) In einer Note (Naturwissensch. **18**, 951, 1930), wo einige vorläufige Resultate mitgeteilt wurden, ist der für Blei angegebene Zahlenwert durch einen Rechenfehler entstellt; statt 10 bis 15% ist 20 bis 30% zu lesen.

unten schräg abgeschnitten, und das Mikroskop wurde nahe auf die Spitze eingestellt. Da die direkte visuelle Beobachtung sehr ermüdend ist, wurde das Blatt auf eine Mattscheibe projiziert; als Lichtquelle diente eine Automobillampe (8 Volt, 25 Watt), die Wärmestrahlung wurde mittels einer Kuvette mit Wasser ferngehalten. Das Elektrometer war ferner luftdicht verschlossen, um die Schwankungen des Luftdrucks zu eliminieren. Auf diese Weise wurde erreicht, daß die Ordinaten der Fig. 2 auch über längere Meßreihen mit einer Genauigkeit von 1% reproduziert werden konnten. Die Unsicherheit in der Bestimmung der Elektronendichte ist viel kleiner. Für eine Lösung mit dem spezifischen Gewicht f und der Konzentration φ (in Gewichtsprozenten) ergibt sich als Zahl von Elektronen pro Kubikzentimeter

$$\chi = N \cdot f \cdot \left(\frac{n'}{M'} - \varphi\left(\frac{n'}{M'} - \frac{n}{M}\right)\right),$$

wo n/M und n'/M' das Verhältnis zwischen Zahl von Elektronen pro Molekel und Molekulargewicht für die gelöste Substanz bzw. für Wasser, und $N = 6{,}03 \cdot 10^{23}$ die Avogadrosche Zahl ist; da N als konstanter Faktor auftritt, wurde er bei den Berechnungen weggelassen. Die Bestimmung von f ist mittels Westphalscher Waage mit einer Genauigkeit von 0,1% leicht ausführbar; da der Wert von $n'/M' - n/M$ im Maximum etwa fünfmal kleiner ist als n'/M', genügt eine Genauigkeit von 1% in der Bestimmung von φ, um den Faktor von f mit einer Genauigkeit von 1% in der Bestimmung von φ, um den Faktor von f mit einer Genauigkeit von 0,2% zu erhalten.

Es soll nun wieder die Bestimmung des relativen Wertes von μ_e für Blei betrachtet werden. Wie oben gesagt, lassen sich die Ordinaten der Meßpunkte mit einer Genauigkeit von 1% feststellen; dies entspricht entlang der Normalkurve einer Änderung der Elektronendichte von 5 Einheiten der dritten Dezimale; wenn die Unsicherheit in der Bestimmung der Elektronendichte zu 2 Einheiten der dritten Dezimale geschätzt wird, ergibt sich, daß die gefundene Differenz von 34 Einheiten der dritten Dezimale zwischen der benutzten Lösung von Bleinitrat und einer gleich stark absorbierenden Schwefelsäure sich mit einer relativen Genauigkeit von 20% bestimmen läßt, oder anders ausgedrückt: der Streukoeffizient pro Elektron ist für Blei um 28,5% $\pm$ 6% größer als für Schwefelsäure.

Die Begrenzung der Meßgenauigkeit liegt bei der hier angewandten Methode hauptsächlich darin, daß die zu untersuchenden Elemente nur relativ schwach in den Lösungen vertreten sind. Das oben behandelte Beispiel für Blei gehört übrigens zu den ungünstigsten. Für die am meisten

benutzten Lösungen ist unten angegeben der Bruchteil von der Gesamtzahl von Elektronen (in Prozenten ausgedrückt), die an das vorhandene Schwerelement gebunden sind, z. B. sind also 24% der Elektronen in der Lösung von Quecksilbernitrat an die Quecksilberatome gebunden; die angegebenen Zahlen sind Durchschnittswerte, da die Konzentration der Lösungen während der Untersuchung etwas geändert wurde.

$Pb(NO_3)_2$	$Hg(NO_3)_2$	NaJ	$AgNO_3$	$ZnCl_2$	$UO_2(NO_3)_2$
17	33	47	24	25	19

Für die bisher besprochenen Versuche wurden als Strahlenquelle kleine Emanationsröhren mit einer γ-Aktivität von 100 bis 300 Millicurie benutzt. Für die Versuche mit der γ-Strahlung von ThC'', die an späterer Stelle erwähnt werden, stand ein Präparat aus Radiothor von 10 mg zur Verfügung. Mit dieser Präparatstärke war es von vornherein hoffnungslos, eine genügende Meßgenauigkeit mit dem Blattelektrometer zu erreichen.

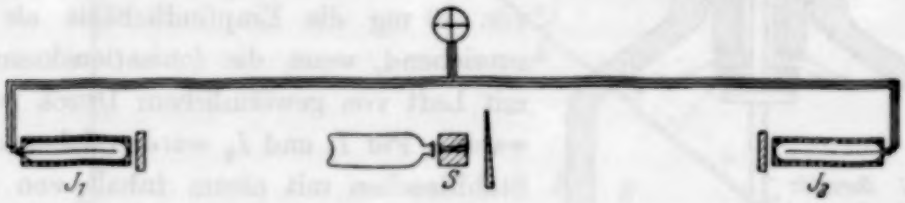


Fig. 3.

Es wurde gelegentlich versucht, die Genauigkeit durch photographische Registrierung der Bewegung des Blattes zu steigern, aber im wesentlichen ohne Erfolg. Die Anordnung war dieselbe, wie sie von Bastings angegeben ist[1]); es zeigte sich aber, daß kleine Unregelmäßigkeiten in der Bewegung des Blattes immer vorhanden waren, die an der photographischen Registrierung leicht zu sehen waren; eine Genauigkeit von etwa 0,1%, wie sie von Bastings angegeben wird, konnte gar nicht erreicht werden. Es wurde daher auch diese Methode bald aufgegeben und zu einer anderen Methode übergegangen, die die erwünschte Meßgenauigkeit ergab und mit der die endgültigen Messungen ausgeführt wurden.

Da es sich nur um die Konstatierung von Gleichheit von zwei Ionisationsströmen handelt, ist es von vornherein klar, daß eine Nullmethode für die vorliegende Aufgabe am geeignetsten ist. Es wurde daher die in Fig. 3 gezeigte Anordnung gebaut. I_1 und I_2 sind zwei nahezu gleiche Ionisationskammern, deren Ionenelektroden miteinander und mit einem

[1]) L. Bastings, Journ. Scient. Instr. 5, 113, 1928.

Comptonelektrometer verbunden sind. Die Empfindlichkeit des Elektrometers war ungefähr 2500 Skt./Volt. I_1 und I_2 wurden auf entgegengesetzten Spannungen von 200 Volt gehalten. Der Abstand zwischen I_1 und I_2 war 250 cm, die Dimensionen von I_1 und I_2 ungefähr 6×30 cm. Die Strahlungsquelle wurde in der Mitte zwischen I_1 und I_2 aufgestellt, von einem Bleischutz umgeben. Auf der einen Seite von der Quelle wurde die Flasche auf ein Holzgestell gelegt, auf der anderen Seite befand sich ein Keil aus Messing, der durch eine Schlittenführung quer durch das Strahlenbündel bewegt werden konnte, und dessen Stellung an einem Maßstab abgelesen wurde; die Länge des Keils war 25 cm; die Dicke an den Enden 10 und 30 mm. Die Verbindungsleitung zwischen I_1 und I_2 war von einem evakuierten Schutzrohr umgeben. Mit einem Inhalt der Ionisationskammer von etwa 1 Liter erwies sich bei einer Präparatstärke von 10 mg die Empfindlichkeit als unzureichend, wenn die Ionisationskammern mit Luft von gewöhnlichem Druck gefüllt waren. Für I_1 und I_2 wurden daher kleine Stahlflaschen mit einem Inhalt von etwa 1 Liter benutzt, die mit Kohlensäure von 35 Atm. gefüllt wurden. Die Durchführung der isolierten Elektrode aus der Stahlflasche wurde in der in Fig. 4 gezeigten Weise ausgeführt. Außer den in der Fig. 4 gegebenen Erläuterungen soll noch erwähnt werden, daß die Bernsteinscheiben, die die Isolation zwischen Innenelektrode und Schutzring bewirken, nur auf Druck beansprucht werden, wodurch eine gute Sicherheit gegen Bruch gewährleistet wird; in der Tat konnten die Ionisationskammern mit 150 Atm. belastet werden, ohne daß Schädigungen eintraten. I_1 und I_2 wurden mittels Kupferrohren direkt mit einer Stahlflasche mit Kohlensäure verbunden. Die beiden Ionisationskammern waren allseitig mit 10 mm Blei umgeben, mit Ausnahme von der Vorderseite, die durch ein Bleifilter von wechselnder Dicke (von 1 bis 8 cm Blei) geschützt wurde.

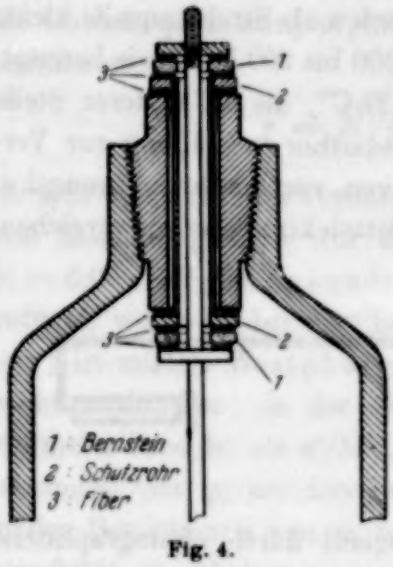


Fig. 4.

Die Messungen gehen darauf aus, wenn die Flasche mit irgend einer Lösung gefüllt wird, Gleichheit zwischen den Ionisationsströmen in I_1 und I_2 durch Verschiebung von dem Messingkeil zu erreichen. Eine grobe Ausgleichung wurde zuerst durch Bleiplatten ausgeführt, die dann während

jeder Meßreihe festgespannt wurden; der Messingkeil wurde für die Feineinstellung benutzt.

Um einen konstanten Druck in I_1 und I_2 zu erzielen, wurde die Kohlensäureflasche, die mit I_1 und I_2 verbunden war, in einer Mischung von Eis und Wasser gekühlt. Man erhält dadurch einen konstanten Druck von 35 Atm. (Dampfdruck der flüssigen Kohlensäure bei 0° C), wodurch die unvermeidlichen kleinen Undichtigkeiten bei den isolierenden Durchführungen unschädlich gemacht werden. Wenn Sättigungsstrom vorhanden ist und wenn ferner I_1 und I_2 gleich sind, würde Gleichgewicht zwischen

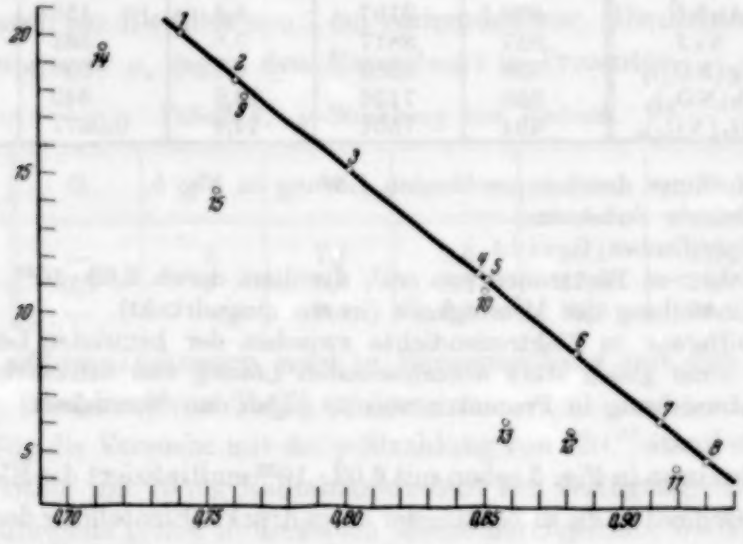


Fig. 5.

den Ionisationsströmen bei Druckänderungen zwar bestehen bleiben; keine von diesen Bedingungen war jedoch genau erfüllt, so daß es notwendig war, den Druck einigermaßen konstant zu halten.

Die Einstellung des Messingkeils, die Gleichgewicht zwischen I_1 und I_2 ergab, wurde mit einer Genauigkeit von 1 mm abgelesen. Die Bewegung der Elektrometernadel erwies sich übrigens als ziemlich unruhig, wenn Gleichgewicht nahe vorhanden war; es war zwar möglich, die Einstellung des Keiles mit größerer Genauigkeit als 1 mm zu erhalten; es hat jedoch, wie später gezeigt wird, keinen Zweck, mit der Genauigkeit in der Ionisationsmessung viel weiter zu gehen.

Tabelle 2 und Fig. 5 enthalten die Resultate einer Meßreihe, die mit Radium-γ-Strahlen und einem Filter von 6 cm Blei ausgeführt wurde, also dieselbe Filterung wie in der oben gezeigten Meßreihe mit Anordnung I benutzt wurde.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7
1	H_2SO_4	1,391	7413	20,1	—	—
2	—	435	7614	18,4	—	—
3	—	522	8022	15,2	—	—
4	—	623	8482	11,4	—	—
5	—	629	8513	11,2	—	—
6	—	699	8836	8,6	—	—
7	—	766	9132	6,1	—	—
8	—	1,807	9304	4,7	—	—
9	CCl_4	590	7648	17,8	0,0040	0,6
10	$ZnCl_2$	678	8501	10,8	60	2
11	$AgNO_3$	838	9197	4,4	153	5,3
12	NaJ	857	8817	5,8	362	8,8
13	$Hg(NO_3)_2$	733	8580	6,1	558	27,0
14	$Pb(NO_3)_2$	388	7136	19,6	340	29,0
15	$UO_2(NO_3)_2$	494	7551	14,4	0,0577	41,3

Spalte 1: Nummer der entsprechenden Lösung in Fig. 5.
„ 2: Gelöste Substanz.
„ 3: Spezifisches Gewicht.
„ 4: Zahl von Elektronen pro cm^3, dividiert durch $6{,}03 \cdot 10^{23}$.
„ 5: Einstellung des Messingkeils (in cm ausgedrückt).
„ 6: Differenz in Elektronendichte zwischen der benutzten Lösung und einer gleich stark absorbierenden Lösung von Schwefelsäure.
„ 7: Abweichung in Prozenten von μ_e gegen den Normalwert.

Die Abszissen in Fig. 5 geben mit $6{,}02 \cdot 10^{23}$ multipliziert die Elektronendichte, die Ordinaten die in Zentimeter ausgedrückte Einstellung des Messingkeils. Es ergibt sich, daß die „Normalkurve", die durch die Lösungen von Schwefelsäure gegeben ist, hier geradlinig wird; bei einer Filterung von 4 cm war die Normalkurve schwach gekrümmt.

Die Meßgenauigkeit ist bei dieser Ausführung des Versuchs beträchtlich gesteigert worden, trotzdem der Öffnungswinkel des durch Strahlungsquelle und Ionisationskammer bestimmten Kegels verglichen mit Anordnung I im Verhältnis etwa 1 : 4 verkleinert worden ist. Wie oben gesagt, wurde die Einstellung des Messingkeils mit einer Genauigkeit von 1 mm durchgeführt; dies entspricht entlang der Normalkurve einer Änderung der Elektronendichte von 1,5 Einheiten in der dritten Dezimale; wird die Unsicherheit in der Bestimmung von der Elektronendichte auf 2 Einheiten der dritten Dezimalstelle geschätzt, so ergeben sich als Fehlergrenze der Bestimmung einer Abweichung von der normalen Streuung 3,5 Einheiten der dritten Dezimale.

Mit der jetzt erreichten Meßgenauigkeit wurde die Streuung in keinem einzigen der untersuchten Elemente (von Cl aufwärts) genau normal ge-

funden (verglichen mit Salpetersäure). Für Chlor ergab sich eine Erhöhung von 0,6%, die sicher meßbar war (die Genauigkeit in der Bestimmung der Elektronendichte ist hier etwas höher zu setzen als für die wässerigen Lösungen). Für Schwefel läßt sich hieraus die Abweichung zu 0,5% abschätzen, so daß auch Schwefelsäure nicht genau normal streut; die Abweichung für Schwefelsäure ist jedoch so klein, daß sie vernachlässigt werden kann.

Tabelle 3 enthält das gesamte Material, das für die γ-Strahlung von Radium gewonnen wurde; wie oben gesagt, entspricht die Filterung durch die Flasche etwa 3 cm Blei. „Filter 4 cm" bedeutet also, daß außer der Flasche noch ein Bleifilter von 1 cm vorhanden war. Die Zahlen geben die Abweichung von μ_e gegen den Normalwert in Prozenten.

Tabelle 3. γ-Strahlung von Radium.

Filter cm	Cl	Zn	Ag	J	Hg	Pb	U
4	—	2	7,1	9,6	30,4	32,4	44,3
6	0,5	2	5,3	8,8	27,0	29,0	41,3
8	—	—	5,4	8,5	25,3	28,1	39,7

Die nähere Diskussion wird in Zusammenhang mit den Resultaten für die γ-Strahlung von ThC″ erfolgen.

3. Für die Versuche mit der γ-Strahlung von ThC″ stand ein Präparat aus Radiothor mit 10 mg Radiumäquivalent zur Verfügung. Die Versuche wurden übrigens genau in derselben Weise durchgeführt wie für Radium; die Filterung war in den meisten Versuchen 4 cm Blei äquivalent. Entsprechend der kleineren Präparatstärke war die Meßgenauigkeit etwas verkleinert; die Einstellung des Messingkeils konnte mit einer Genauigkeit von etwa 2 mm durchgeführt werden; die Genauigkeit in der Bestimmung der Abweichung von μ_e gegen den Normalwert läßt sich daher zu etwa 5 Einheiten in der dritten Dezimalstelle der Elektronendichte abschätzen.

Aus einem Vergleich zwischen Schwefelkohlenstoff und Salpetersäure ergab sich sofort, daß die Streuung im Schwefel für die γ-Strahlung von ThC″ nicht normal ist, indem eine Abweichung von 2,4% gegen Salpetersäure gefunden wurde. Wenn Schwefelsäure als Normallösung benutzt werden soll, muß daher eine Korrektur eingeführt werden, indem die Elektronendichte für eine Lösung von Schwefelsäure um so viel erhöht werden muß, als der Erhöhung des Streukoeffizienten für Schwefel entspricht; die Korrektion ist klein und ohne Einfluß auf die Meßgenauigkeit, indem für konzentrierte Schwefelsäure nur 29% der Elektronen an Schwefel gebunden sind.

Tabelle 4 enthält die Resultate für die γ-Strahlung von ThCl'', filtriert durch 4 cm Blei. Die Abweichungen sind wie oben gegen Salpetersäure gemessen und in Prozenten angegeben.

Tabelle 4. γ-Strahlung von ThC'', *Filter* 4 cm *Blei.*

S	Cl	Zn	Ag	J	Hg	Pb	U
2,8	3,1	6,3	12,7	17,3	40,7	42,8	54,5

4. Ehe zu einer Diskussion der Resultate übergegangen wird, muß zuerst ein Vorbehalt bezüglich der Zahlenwerte der gemessenen Abweichungen gemacht werden. Wenn ein Meßpunkt unter die Normalkurve fällt, wurde die Abweichung für die betreffende Lösung von μ_e gegen den für Salpetersäure geltenden Wert in der Weise bestimmt, daß eine Lösung von Schwefelsäure aufgesucht wurde, die die gleiche Absorption zeigt, und dann die Differenz in Elektronendichte gemessen. Wenn ein Meßpunkt unter die Normalkurve fällt, muß außer dem Comptoneffekt noch ein anderer Effekt vorhanden sein, und es ist zu erwarten, daß für diesen die Wellenlängenabhängigkeit anders ist als für den Comptoneffekt. Wenn also z. B. für eine Lösung von Bleinitrat und eine gleich stark absorbierende Lösung von Schwefelsäure derselbe Strom in der Ionisationskammer gemessen wird, liegt immer die Möglichkeit vor, daß die spektrale Zusammensetzung der Strahlung, die in die Ionisationskammer gelangt, doch etwas verschieden ist, so daß der Begriff der Gleichheit von Absorption seine Eindeutigkeit verliert. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die Zahlenwerte für die Abweichungen etwas von den jeweils benutzten Versuchsbedingungen abhängen. Für die beiden benutzten Meßanordnungen waren jedoch die Resultate innerhalb der Meßgenauigkeit die gleichen.

Die Resultate können in folgender Weise zusammengefaßt werden:

1. Wenn harte γ-Strahlen absorbiert werden, ergibt sich für alle untersuchten Elemente (Atomnummer von $Z = 17$ aufwärts) eine Abweichung von μ_e (Streukoeffizient pro Elektron) von dem für reine Elektronenstreuung geltenden Wert; die Abweichung wird mit wachsender Atomnummer stetig größer.

2. Für die γ-Strahlung von ThC'' sind die Abweichungen für alle Elemente größer als für die γ-Strahlung von Radium.

3. Für die γ-Strahlung von Radium ergibt sich eine Abnahme der Abweichungen mit zunehmender Filterdicke. Die gefundenen Änderungen sind durchaus klein; wenn man aber das ganze Material überblickt, so unterliegt es keinem Zweifel, daß mit zunehmender Filterdicke eine Ab-

nahme der Abweichungen stattfindet. Für eine bestimmte Lösung lassen sich Änderungen in der Absorption nachweisen, die unter der oben abgeschätzten Fehlergrenze liegen, weil für eine solche vergleichende Messung die Unsicherheit in der Bestimmung der Elektronendichte nicht eingeht.

4. Eine Abhängigkeit der Abweichungen von der Filterdicke konnte für die ThC″-γ-Strahlung nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Mit einer Filterung von 6 cm Blei wurden die Lösungen von Na J und $Hg(NO_3)_2$ sorgfältig untersucht; im Mittel ergab sich eine Zunahme der Abweichung gegenüber dem bei 4 cm-Filter gefundenen Wert; die Änderung war jedoch so klein, daß ihre Realität als fraglich angesehen werden muß.

Das unter 2. genannte Resultat deutet darauf hin, daß bei der Absorption von γ-Strahlen von ThC″ ein Effekt vorhanden ist, der bei abnehmender Wellenlänge eine Zunahme zeigt. Sichere Schlüsse wird man jedoch erst ziehen können, wenn die Änderungen in der spektralen Zusammensetzung der γ-Strahlung, die bei Änderung der Filterdicke herbeigeführt werden, näher bekannt werden. Es ist hier zu bemerken, daß ein direkter Beweis für die Homogenität der durch etwa 4 cm Blei gefilterten γ-Strahlung von ThC″ noch fehlt.

Die Erhöhung des Absorptionskoeffizienten mit wachsender Atomnummer scheint stetig zu sein im Gegensatz zu den Messungen von Meitner und Hupfeld, nach welchen ein unregelmäßiger Verlauf und insbesondere eine ausgeprägte Diskontinuität bei Aluminium vorhanden ist. Leider versagt gerade für Aluminium die Flüssigkeitsmethode, weil Lösungen von Aluminium nicht in genügender Konzentration zu erhalten sind (in einer gesättigten Lösung von $AlCl_3$ sind nur etwa 7 % der Elektronen an Aluminium gebunden), andererseits muß aber hervorgehoben werden, daß die Resultate für Schwefel und Chlor, die eine Abweichung von 2,4 bzw. 3,1 % ergeben, sehr genau sind; wenn daher eine sprungweise Erhöhung im Absorptionskoeffizienten von 6 % zwischen Sauerstoff und Aluminium stattfindet, muß zwischen Aluminium und Schwefel eine Abnahme vorhanden sein. Endlich zeigen auch die Messungen von Chao einen glatten Verlauf der Kurve.

Um einen direkten Vergleich zwischen den hier gegebenen Resultaten für die γ-Strahlung von ThC″ und den Resultaten von Chao und von Meitner und Hupfeld zu ermöglichen, wurde eine Umrechnung der hier gefundenen Relativwerte auf Absolutwerte in der Weise versucht, daß die Kurve, die die Abweichungen der Tabelle 4 darstellt, so gezeichnet wurde, daß sie im Nullpunkt horizontal war; auf diese Weise wurde für Salpetersäure eine Abweichung gegen Wasserstoff von 1,0 % abgeschätzt; für Wasserstoff wurde als Absolutwert für μ_e der nach Klein-Nishina

berechnete Wert $1{,}235 \cdot 10^{-25}$ genommen. Um Absolutwerte von μ_e zu erhalten, wurde dann zu den gemessenen Abweichungen (Tabelle 4) 1,0% addiert und mit $1{,}235 \cdot 10^{-25}$ multipliziert. Die Resultate sind in Fig. 6 enthalten, wo zugleich die Resultate von Chao und von Meitner und Hupfeld eingezeichnet sind. Abgesehen von den oben erwähnten Unstimmigkeiten zwischen den verschiedenen Meßreihen, über deren Ursprung

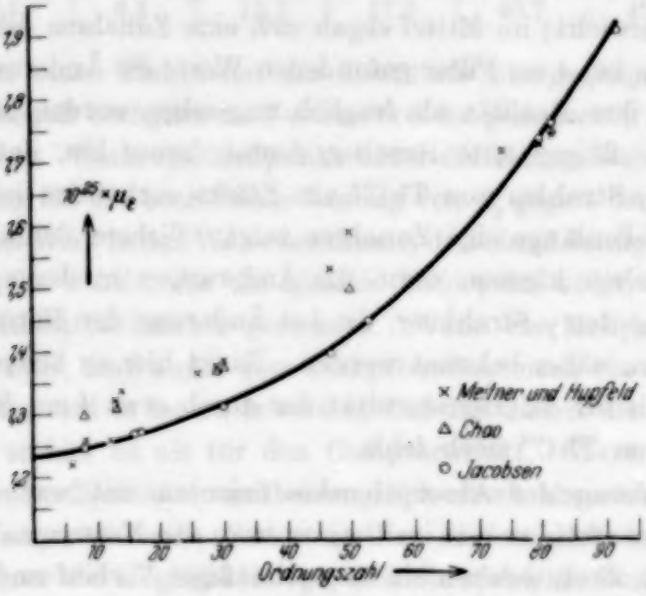


Fig. 6.

ein Urteil schwierig ist, dürfte als zusammenfassendes Resultat der bisherigen Messungen gelten, daß die strenge Anwendbarkeit der Theorie des einfachen Comptoneffekts für harte γ-Strahlen jedenfalls auf die leichtesten Elemente beschränkt ist. Über den Ursprung der gefundenen Abweichungen von der reinen Elektronenstreuung geben die Resultate zunächst keinen Aufschluß.

Die Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Niels Bohr für sein ständiges Interesse zu danken. Die als Strahlungsquellen benutzten radioaktiven Präparate wurden von der Direktion des Finseninstituts und der Radiumstation zur Verfügung gestellt.

Kopenhagen, Mai 1931.

Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen.

I. Makroskopische Diffusionsbefunde.

Von **Ernst Rexer** in Halle (Saale).

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1931.)

Mittels einer einfachen Diffusionsanordnung zur bequemen Verfolgung der Diffusion von Alkalimetall in Alkalihalogenidkristallen wird die Temperatur- und Zeitabhängigkeit, insbesondere der Na-Diffusion in Steinsalz ausführlich untersucht. Die Diffusionserscheinungen sind von der individuellen Beschaffenheit und Wärmevergangenheit der Kristalle in stärkstem Maße abhängig. Die gewöhnlichen Diffusionsgesetze zeigen sich nur für unvorbehandelte Kristalle natürlicher Herkunft und verhältnismäßig kurze Diffusionszeiten erfüllt; die Diffusion wird im übrigen durch Verunreinigungswirkungen verlangsamt. Die „Diffusion" anderer Alkalien sowie der Erdalkalimetalle beruht im wesentlichen auf einer Na-Diffusion, deren Eindringtiefe mit der positiven Wärmetönung der Reaktion zwischen Metall und Kristall zunimmt.

1. Einleitung. Über die additive Färbung von Alkalihalogenidkristallen durch Alkalimetall liegen zahlreiche Arbeiten vor. H. Rose[1]) erhielt gefärbte KCl-Kristalle durch Zusammenschmelzen von KCl und Kalium, R. Bunsen[2]) durch Elektrolyse von Chloralkalien, F. Kreutz[3]) durch Zusammenbringen von NaCl-Pulver und Na-Dampf. Die Färbung von NaCl-*Kristallen* durch Alkalidampf ist besonders durch die ultramikroskopischen Untersuchungen von Siedentopf[4]) bekannt geworden. Allen bisherigen Arbeiten ist gemeinsam, daß der Färbungs*vorgang* nicht systematisch beobachtet wurde und dementsprechend die genauere Abhängigkeit der Verfärbung von den Versuchsbedingungen bisher unbekannt geblieben ist.

Nach Siedentopf beruhen die intensiven Na-Färbungen des Steinsalzes auf zahlreichen im Kristall ungeordnet verteilten Na-Komplexen kolloidaler Dimensionen. Von besonderem Interesse ist seine Feststellung, daß sehr häufig dichte Besetzungen von Na-Teilchen in geraden oder gekrümmten Linien, Ebenen oder Wolken vorkommen, die direkt ein Bild von dem mit Kanälen, Spalten und sonstigen Störungsstellen durchsetzten Kristallinnern zu geben scheinen. Die systematische Benutzung derartiger

---

[1]) H. Rose, Pogg. Ann. **122**, 13, 1863.
[2]) R. Bunsen, ebenda **113**, 345, 1861.
[3]) F. Kreutz, Anz. Ak. Krakau 1892, S. 147.
[4]) H. Siedentopf, Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 268, 1905; Phys. ZS. **6**, 855, 1905.

Verfärbungsergebnisse zur Aufklärung der Beziehungen zwischen Kristallbaufehlern und strukturempfindlichen Festkörpereigenschaften ist von Smekal[1]) begonnen worden. Für weitere derartige Versuche war eine genauere Untersuchung der zu den Kristallfärbungen führenden Diffusionsvorgänge und ihrer Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen erforderlich.

Im vorliegenden ersten Teil dieser Arbeit wird zunächst ein einfaches Verfahren beschrieben, das die Diffusion unter genau reproduzierbaren Versuchsbedingungen ermöglicht. Für alle systematischen Versuche wurde die Na-*Diffusion in* Na Cl benutzt, die Ergebnisse über die Diffusion anderer Metalle in Alkalihalogeniden sind im Schlußabschnitt zusammengefaßt. Nachdem die Kristallbaufehler von der Herkunft und Wärmevergangenheit des Kristallmaterials merklich abhängen[2]), wurde ihr Einfluß auf die Diffusion besonders eingehend verfolgt. Im nachfolgenden sind die *makroskopischen* Ergebnisse dieser Versuche in bezug auf Eindringtiefe, Farbe und räumliche Verteilung des eingedrungenen Metalls wiedergegeben. Der zweite Teil der Arbeit soll die *ultramikroskopische* Untersuchung des Diffusionsvorganges in hoher Temperatur behandeln, ferner die Ergebnisse über die räumliche Verteilung der Metallultramikronen und ihre Beziehungen zum Feinbau des Kristallinnern.

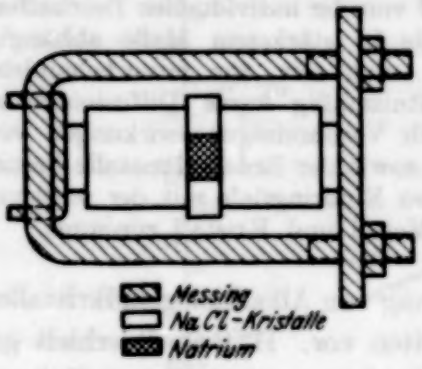


Fig. 1.
Anordnung des Diffusionsversuchs.

2. Versuchsanordnung und Versuchsbedingungen. Bei der Färbung nach einer der bekannten Anordnungen war es nicht möglich, zu einheitlichen, gut reproduzierbaren und vergleichbaren Resultaten zu kommen. Nach einer großen Zahl von Vorversuchen wurde folgende Anordnung (Fig. 1) verwendet.

In der zylindrischen Höhlung einer Kristallplatte befindet sich Natrium und diffundiert bei entsprechend hoher Temperatur in die beidseitig angeordneten, zu vergleichenden Kristallproben, die unter Vermittlung von zwei Schutzplatten durch ein Messinggestell angepreßt werden. Dieses Aggregat wird kalt in den auf die Versuchstemperatur gebrachten elektrischen Ofen eingesetzt, nach der gewählten Diffusionszeit herausgenommen

[1]) A. Smekal, Wiener Anz. 1927, S. 22, 46; ZS. f. Phys. **55**, 289, 1929.
[2]) Vgl. z. B. R. Matthäi, ZS. f. Phys. **68**, 85, 1931.

und an der Luft zum schnellen Erkalten gebracht. Probekristall und zylindrisch durchbohrte Kristallplatte erweisen sich miteinander verschweißt und müssen durch Spalten getrennt werden. Die Probekristalle werden, auch zur Beseitigung des Na von den leicht angegriffenen Eindringflächen, etwas abgeschliffen und senkrecht zur Eindringfläche in Platten von 1,5 bis 2 mm Dicke gespalten (z. B. Fig. 2), an denen nun die makroskopischen und ultramikroskopischen Untersuchungen vorgenommen wurden.

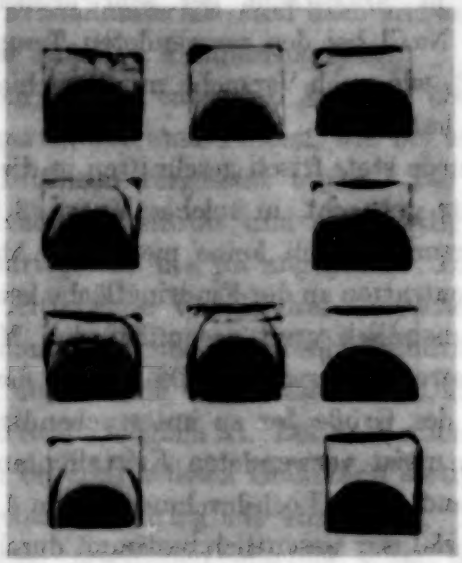


Fig. 2. Diffusion von Natrium in NaCl-Kristalle in Abhängigkeit von Salzart und Temperung.
1. Reihe: Kristall Nr. 8, 2. Reihe: Kristall Nr. 10,
3. Reihe: Kristall Nr. 11, 4. Reihe: Kristall Nr. S.
Diffusionstemperatur: 780° C, Diffusionsdauer: 1 Std., Wärmebehandlung: ungetempert, 9 Stdn. bei 600° C, 9 Stdn. bei 780° C.

Die beiden Schutzplättchen (Fig. 1) sind dazu bestimmt, eine etwaige Diffusion des Materials der Einspannvorrichtung in den Probekristall auszuschließen. Besondere Versuche bei den höchsten Diffusionstemperaturen (780 bis 790°) ergaben eine äußerst geringe Wirkung, die auf das im Messing enthaltene Zn zurückzuführen sein dürfte. Ganz allgemein wurde gefunden, daß die Diffusion in einem einheitlichen Kristallstück bedeutend schneller verläuft, als in einem aus verschiedenen Platten bestehenden Kristallaggregat derselben Größe. Der in den Grenzschichten vorhandene Luftsauerstoff oxydiert das diffundierende Metall und verzögert so den Fortgang der Diffusion durch diese Schicht. Bei der an sich geringen Diffusion des Messings und der gegenüber den Probekristallen rauher geschliffenen Schutzplatte dürfte eine Einwirkung des Zn auf die Probekristalle ausgeschlossen sein und konnte auch nicht nachgewiesen werden.

Das Zusammenpressen der Kristalle ist notwendig, damit das in der Höhlung befindliche Na überhaupt in den Kristall hineindiffundiert und nicht längs der Fugen entweicht. Der bereits erwähnte Oxydationsvorgang dürfte hier an der Abdichtung mitbeteiligt sein; in der Tat tritt nach Beendigung der Diffusion nur längs dieser Fugen die bereits erwähnte Verschweißung ein, wogegen die Schutzplättchen stets leicht abzunehmen sind. Mit dem Pressen muß eine plastische Deformation der Kristalle in Kauf genommen werden; in Anbetracht der sehr großen Rekristallisationsgeschwindigkeit des NaCl bei den verwendeten Temperaturen bleibt dies jedoch ohne Einfluß, wie auch Versuche mit verschieden stark gepreßten Kristallen bestätigt haben.

Das Natrium wurde stets frisch geschnitten in die Höhlung der durchbohrten Kristallplatte gebracht, in solcher Menge (3 bis 5 mg), daß nach Beendigung des Versuches noch keine merkliche Abnahme festzustellen war. Die Metallkonzentration an der Eindringfläche kann daher als konstant und als praktisch unendlich groß gegenüber den Metallkonzentrationen im Kristallinnern betrachtet werden. Die Größe der Eindringfläche für das Natrium wurde der Größe der zu untersuchenden Kristalle angepaßt und betrug bei dem meist verwendeten Kristallvolumen von 1 cm^3 etwa 12,5 mm^2, entsprechend einem Lochdurchmesser von 4 mm. Die Größe der benutzten Kristallwürfel war wesentlich bestimmt durch praktische Gründe. Einmal war optisch reines Material nicht in allzu großer Menge vorhanden und weiter blieb nicht jedes bei Zimmertemperatur optisch einwandfreie Material bei höherer Temperatur unverändert (Bläschenbildung). Wegen des makroskopischen Charakters der hier berichteten Untersuchungen durften die Probekristalle andererseits nicht zu klein sein. Die Diffusionsdauer wurde so bemessen (15 Minuten), daß sie am Kristallmaterial keine allzu merklichen Tempereffekte bedingen konnte und die verfärbten Kristallgebiete genügend groß erhalten wurden. Der durch das eingedrungene Na verfärbte Kristallkörper bildet eine Art Halbkugel; sind Diffusionsdauer und -temperatur so gewählt, daß deren Halbmesser etwa 5 mm nicht übersteigt, dann ist ein merklicher Einfluß der Kristallbegrenzungen nicht feststellbar, anderenfalls bleibt nur die maximale Eindringtiefe unbeeinflußt.

Wie erwähnt, wurde das Diffusionsaggregat nach beendetem Versuch in Zimmerluft abgeschreckt, um den augenblicklichen Diffusionszustand nach Möglichkeit festzuhalten. Erfolgte das Erkalten der Kristalle im Ofen unter Abschalten der Heizung, so waren Diffusionszeit und -temperatur schlecht definiert, ferner trat eine Art Rückdiffusion des Na auf. Vergleichs-

versuche an im Ofen und an der Luft erkalteten Kristallen zeigten bei den letzteren eine nur unwesentlich geringere Eindringtiefe des Na bei sehr viel intensiverer Färbung. Die größte Menge des Na scheint während der Abkühlung im Ofen auf demselben Weg wie beim Eindiffundieren in die Höhlung zurückzuwandern, so daß in Luft erkaltete Kristalle eine bessere Konservierung des Diffusionszustandes ermöglichen.

3. Das Kristallmaterial und seine Färbungseigenschaften. Die Daten des benutzten Na Cl-Kristallmaterials sind nach anderen Arbeiten aus dem hiesigen Institut[1]) in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die beiden letzten Spalten enthalten Angaben über Eindringtiefe und Farbe von ungetempert verfärbten Proben, die bei etwa 770° C während 15 Minuten der Na-Diffuison ausgesetzt waren. Die Farben sind in der Reihenfolge abnehmender Intensität und gleichzeitig zunehmender Entfernung von der Eindringstelle des Na angegeben. Die Angaben über die Eindringtiefen sind Mittelwerte von je drei Versuchen.

Jedem Salz kommt hier eine spezifische Eindringtiefe des Na und spezifische Färbung zu, so daß auf Grund der Diffusionsversuche eine Identifizierung der Kristalle möglich ist. Bei Nr. 8 nimmt die Farbintensität von Tiefdunkelbraun bis zum hellsten Gelbbraun stetig ab, so daß es hier schwierig ist, eine genaue Eindringtiefe anzugeben. Für die Kristalle 10 und 11 ist das Auftreten verschieden gefärbter, scharf begrenzter Ringzonen charakteristisch (siehe auch Fig. 2)[2]).

Für den eindeutigen Zusammenhang zwischen Kristallart und Diffusionsbefund ist wesentlich, daß der Kristall vor der Diffusion keine Wärmebehandlung mitgemacht hat. Fig. 2 zeigt in der ersten Vertikale das Verhalten von vier verschiedenen, unvorbehandelten Kristallarten bei etwas verändert gewählten Diffusionsbedingungen. Die Proben sind wieder alle charakteristisch gefärbt und lassen deutlich die erwähnten Ringzonen erkennen. In der zweiten Vertikale erfolgte die Diffusion nach vorangegangener Temperung der Kristalle während 9 Stunden bei 600° C. Gegenüber dem ungetemperten Zustand tritt kaum eine Veränderung auf. In der dritten Vertikale wurden die Kristalle 9 Stunden bei 780° C getempert und nun zeigt sich ein ganz anderes Bild. Alle vier Kristalle weisen nahezu gleiche

[1]) F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930; R. Matthäi, ebenda **68**, 85, 1931; H. Schönfeld, erscheint in der ZS. f. Phys.

[2]) Die hier und im folgenden gebrachten photographischen Aufnahmen der gefärbten Kristallproben vermitteln nur ein ungefähres Bild der Erscheinungen, da die verschiedenen Farben nur unvollkommen wiederzugeben sind. Farbaufnahmen der Kristallplättchen wurden anläßlich eines Dresdener Gauvereins-Vortrages gezeigt (vgl. E. Rexer, Phys. ZS. **32**, 215, 1931).

Tabelle 1. Zusammenstellung der untersuchten Kristallarten.

Nr.	Herkunft	Mechanische Beschaffenheit	Optische Beschaffenheit	Mittlere Ultramikronenzahl für 25 Zählungen pro $7{,}15 \cdot 10^{-3}$ qmm	Streckgrenze g/mm²	Zerreißfestigkeit g/mm²	Eindringtiefe d des Na 770° C, 15 min mm	Färbungen bei der Na-Diffusion
2	Wieliczka (Staatsmuseum Wien)	im Hohlraum störungsfrei aufgewachsene Einkristalle	makroskopisch und mikroskopisch vollkommen	8 ± 7	180	240	3,0	violett, braun
2 I	Wieliczka			sehr gering	95	148	—	—
8	Heilbronn	Spaltstücke durch Gebirgsdruck plastisch verformt, stellenweise Translationsstreifung	grobe Mosaikstrukturen, spannungshaltig, sonst vollkommen	11 ± 9	290	328	3,3	braun
8 I	Heilbronn			—	—	—	—	—
10	Staßfurt			1 ± 1	420	481	3,7	grün, blaugrün, braun
11	Bachmut			132 ± 54	500	582	3,0	violett, blauviolett, braun
12	Vienenburg	oktaedrische Begrenzungsflächen	sehr unrein	—	—	1722	2,8	grünblau, bräunlich
S	Schmelzfluß	unverformte Einkristalle	sehr rein	etwa 25	125	180	—	blau
			vollkommen, weniger rein	33 ± 10	270	343	1,6	rot

Tabelle 2. Verhalten der Kristalle 8 und 8 I bei der Diffusion.

Kristall Nr.:	8		8 I	
Wärmebehandlung .	ungetempert	40 Stdn. bei 780° C	ungetempert	40 Stdn. bei 780° C
ϑ in mm	etwa 6,2	2,7	etwa 6,4	4,3
Farbe	braun	rot	braun	violett, blau

Diffusionsbilder auf. Die einzige bisher gefundene Ausnahme ist in Tabelle 2 festgehalten. Das Material 8 und 8 I stammt vom gleichen Fundort Heilbronn, das letztere wurde uns etwa $^3/_4$ Jahre nach dem ersteren zugesandt;

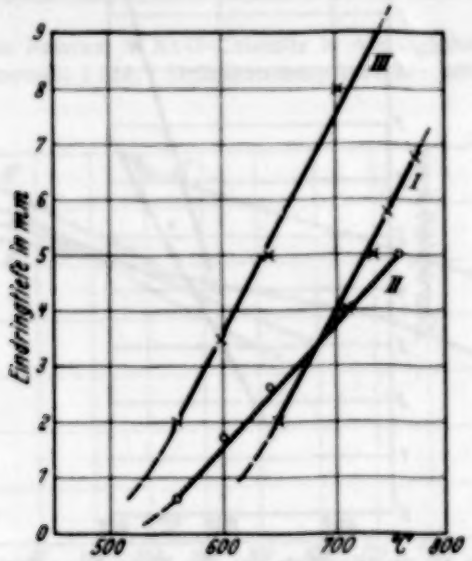


Fig. 3. Abhängigkeit der Natrium-Eindringtiefe von der Versuchstemperatur.

Kurve	Kristall Nr.	Diffusionszeit	Temperdauer	Temperatur der Temperung
I	8	1 Std.	18 Std.	720° C
II	8 I	1 „	84 „	780
III	8 I	1 „	ungetempert	—

trotz gleicher thermischer Behandlung zeigen sich erhebliche Verschiedenheiten.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Bei gleicher Diffusionsdauer und Diffusionstemperatur sind die Diffusionserscheinungen des Na in Steinsalzkristallen gut reproduzierbar, jedoch von der individuellen Beschaffenheit und Wärmevergangenheit des Kristallmaterials, also von seinen Verunreinigungen weitgehend abhängig.

4. *Temperaturabhängigkeit der* Na-*Eindringtiefe.* Die Abhängigkeit der Verfärbung von der Temperatur und Zeit wurde auf Grund der maximalen

Eindringtiefe δ des Natriums zu erfassen gesucht. Bei ungetemperten Kristallen mußte wegen der stetigen Abnahme der Intensität der Färbung mit einer geringeren Genauigkeit gerechnet werden. Wie weiter unten ausgeführt wird, weisen getemperte Kristalle eine sehr scharfe Färbungsgrenze auf, so daß sie für solche Versuche besonders geeignet sind. In den Fig. 3 und 4 ist für verschiedene Salze die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Bei allen Kurven deutet der nahezu geradlinige Verlauf darauf hin, daß der Beginn merklicher Diffusion bei einer vom Kristallmaterial ab-

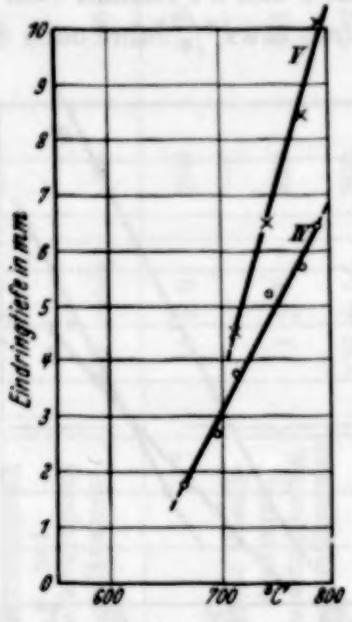


Fig. 4. Abhängigkeit der Na-Eindringtiefe von der Versuchstemperatur. Kristall Nr. 8.
Wärmebehandlung: ungetempert { Kurve IV innere Kuppengrenze, Kurve V äußere Kuppengrenze.

hängigen Temperatur, z. B. zwischen 500 und 600° C, zu suchen ist. Die Diffusion erfolgt jedoch schon bei tieferer Temperatur, nur eben viel langsamer, wie dies ein Befund am Kristall 8 I gezeigt hat. Bei etwa 480° C und 48 Stunden Diffusionsdauer ergab sich hier eine Eindringtiefe beim getemperten Kristall von 0,2 mm, beim ungetemperten von etwa 1,5 mm. Für das Material Nr. 8 I ist in Fig. 3 außer der Kurve für den getemperten Kristall die entsprechende für den ungetemperten Kristall gezeichnet. Die Eindringtiefen sind hierbei erheblich größer als beim getemperten Kristall; das Verhältnis der δ-Werte von beiden Kristallen zeigt sich innerhalb der Meßgenauigkeit bemerkenswert konstant. Die durch den Diffusionsversuch bewirkte Temperung dürfte demnach selbst noch bei einstündiger Diffusions-

dauer keine wesentliche Beeinträchtigung von Verschiedenheiten in der thermischen Vorgeschichte der Kristalle herbeiführen.

Fig. 4 gibt die Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Temperatur an einem Schmelzflußkristall wieder. In Fig. 5 sind die einzelnen verfärbten Kristalle abgebildet; mit zunehmender Diffusionstemperatur tritt eine stark gefärbte Grenzschicht auf, die sich am letzten Kristall zur geschlossenen

Fig. 5. Diffusion von Natrium in NaCl-Kristalle in Abhängigkeit von der Temperatur. Kristall Nr. S. Diffusionszeit 1 Std. Diffusionstemperaturen: 665, 695, 715, 745, 775, 790° C.

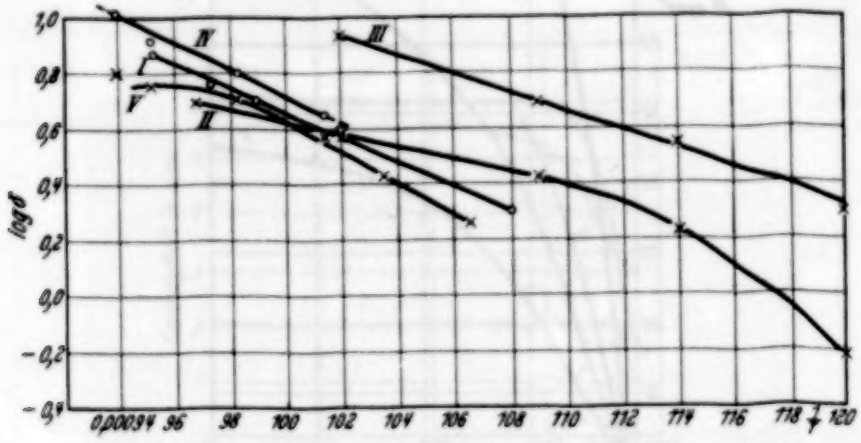


Fig. 6. Abhängigkeit des log der Na-Eindringtiefe von der reziproken absoluten Temperatur. Kurve I bis V siehe Fig. 3 und 4.

Kuppe ausdehnt. Der Raum zwischen Grenzschicht und innerem gefärbtem Teil erscheint mehr oder weniger farblos, so daß man für die Eindringtiefe zwei verschiedene Werte bestimmen kann, wie dies in Fig. 4 geschehen ist. Auf diese Grenzschicht wird weiter unten noch zurückzukommen sein.

In Fig. 6 sind die Logarithmen der maximalen Eindringtiefen als Funktion der reziproken absoluten Temperatur dargestellt. Besonders bemerkenswert ist der qualitative Unterschied zwischen ungetempertem (Kurve III) und besonders hochgetempertem (Kurve II) Steinsalzmaterial; eine einheitliche exponentielle Abhängigkeit der maximalen Eindringtiefe[1]),

[1]) Die Neigung der Geradenstücke, durch eine Art „Ablösearbeit" ausgedrückt, ergibt Zahlen zwischen 5000 und 10000° K.

wie sie für einen normalen Diffusionsvorgang erwartet werden könnte, ist beim hochgetemperten Kristall jedenfalls nicht vorhanden.

5. Zeitabhängigkeit der Na-*Eindringtiefe.* Auch die zeitliche Veränderung der maximalen Eindringtiefen der Verfärbung konnte nur in verhältnismäßig wenigen Versuchen geprüft werden, da die erforderlichen größeren

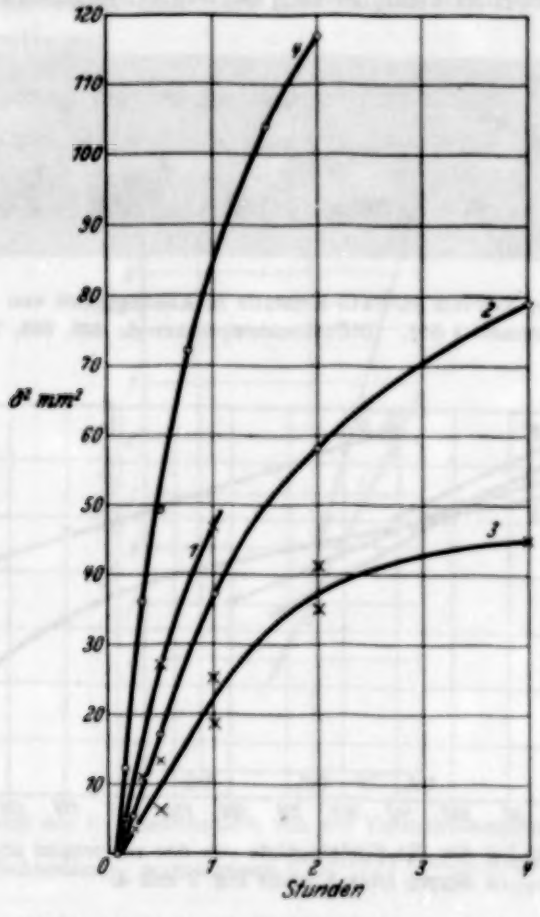


Fig. 7. Abhängigkeit der Na-Eindringtiefe von der Versuchsdauer.

Kurve	Kristall Nr.	Dauer der Temperung	Temperaturlage	Temperaturlage der Diffusion
1	8	18 Stdn.	720° C	770° C
2	8	18 „	720	725
3	8	18 „	720	725
4	2	ungetempert	—	780

Kristallmengen einheitlicher Beschaffenheit nicht zur Verfügung standen. Nach den Diffusionsgesetzen war eine angenäherte Proportionalität der Eindringtiefe mit der Quadratwurzel aus der Diffusionsdauer anzunehmen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Kristalle kalt in den Ofen eingesetzt werden und daher eine bestimmte Zeit benötigen, um die Ofentemperatur anzunehmen. Mit Rücksicht auf diese Unsicherheit sind in Fig. 7 die

Quadrate der Eindringtiefen in Abhängigkeit von der im Ofen verbrachten Zeit aufgetragen. Bei allen vier wiedergegebenen Versuchsreihen sind die Anfangsteile der Kurven Gerade, deren Extrapolation auf eine merklich gemeinsame „Anheizdauer" von etwa 5 bis 7 Minuten führt. Die Diffusionsgesetze scheinen danach wenigstens für den Beginn der Na-Einwanderung in Steinsalz gültig zu sein, wobei der Geltungsbereich um so größer ge-

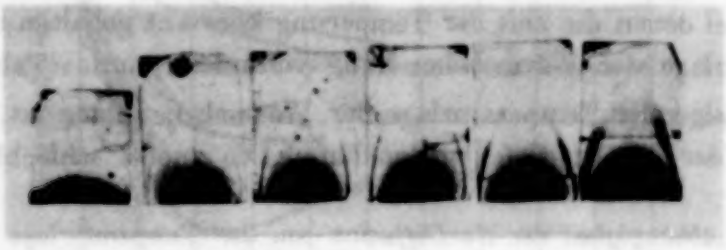


Fig. 8. Diffusion von Natrium in NaCl-Kristalle in Abhängigkeit von der Zeit. Kristall Nr. 2. Diffusionstemperatur 780° C. Diffusionszeit 10, 20, 30, 60, 90, 120 Min.

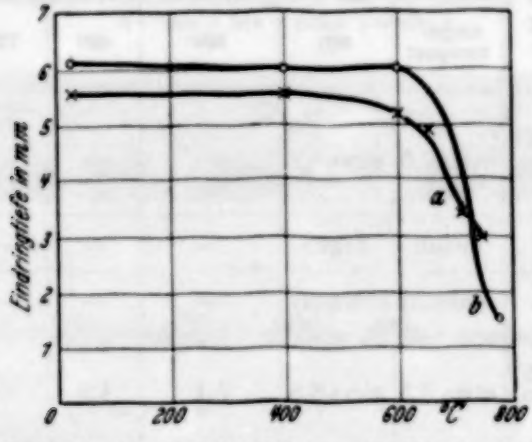


Fig. 9. Abhängigkeit der Na-Eindringtiefe von der Temperaturlage der Temperung. Kurven *a*, *b* siehe Tabelle 3.

funden wird, je geringer die thermische Vorbehandlung des Kristallmaterials ist. Für längere Diffusionszeiten sind offenkundig Abweichungen vorhanden, die mit steigender Wärmebehandlung zunehmen. Die bereits erwähnte systematische Abnahme der Eindringtiefen bei gesteigerter thermischer Vorbehandlung ist aus Fig. 7 für ganz beliebige Diffusionszeiten erkennbar. Für die Kurve IV der Fig. 7 sind in Fig. 8 die Bilder der verfärbten Kristalle wiedergegeben.

Die Tatsache, daß eine bestimmte „Anheizdauer" erforderlich ist, bevor die färbende Na-Einwanderung beginnt, konnte an dem im Ofen befindlichen Kristall selbst leicht wahrgenommen werden.

6. Einfluß der Wärmevergangenheit. Zur Untersuchung der Temperwirkungen auf das Kristallmaterial wurde nach den vorangegangenen Feststellungen eine konstante Diffusionszeit von 15 Minuten bei etwa 780° C gewählt (Schmelzpunkt des NaCl etwa 800° C). Außer auf die Größe der Eindringtiefe und die Farberscheinungen wurde besonderes Augenmerk auf die Beschaffenheit der Farbgrenze gelegt.

a) Im folgenden sind zuerst Versuche an einigen Kristallsorten wiedergegeben, bei denen die Zeit der Temperung konstant gehalten und nur die Temperaturlage der Wärmebehandlung verändert wurde (Tabelle 3).

Mit steigender Temperaturlage der Wärmebehandlung ist eine starke Abnahme der Eindringtiefen verbunden. Die zuerst schlecht definierte

Tabelle 3. Abhängigkeit der Na-*Diffusion von der Temperaturlage der Wärmebehandlung der* NaCl-*Kristalle.*

Kristall Nr.	Zeitdauer der Temperung Stdn.	Verfärbung	Temperaturlage in °C						
			ungetempert	400	600	660	720	760	780
(a) 2 I	5	Eindringtiefe δ in mm	etwa 7,0	etwa 6,2	—	—	—	—	1,6
		Farbe	braun	braun	—	—	—	—	rot
		Grenze	schlecht definiert		—	—	—	—	scharf
(b) 8	10	Eindringtiefe δ in mm	etwa 5,5	etwa 5,5	5,1	4,9	3,4	2,9	—
		Farbe	braun	dunkelgrün braun	blau violett braun	blau violett braun	blau rot blau	rot blau rot	—
		Grenze	schlecht definiert		scharf, geringe Intensität		sehr scharf		—
(c) 8	20	Eindringtiefe δ in mm	etwa 6,0	etwa 6,0	6,0	—	—	—	1,5
		Farbe	braun	braun	violett blau braun	—	—	—	rot
		Grenze	schlecht definiert		scharf, geringe Intensität	—	—	—	scharf

Grenze wird immer schärfer, gleichzeitig wird die Farbe selbst sehr viel intensiver und schlägt meist von Braun nach Rotviolett um. Fig. 9 gibt Daten der Tabelle 4 graphisch wieder. Es sind darauf deutlich zwei Temperaturbereiche erkennbar. In dem ersten, bis etwa 600° C, ändert sich die

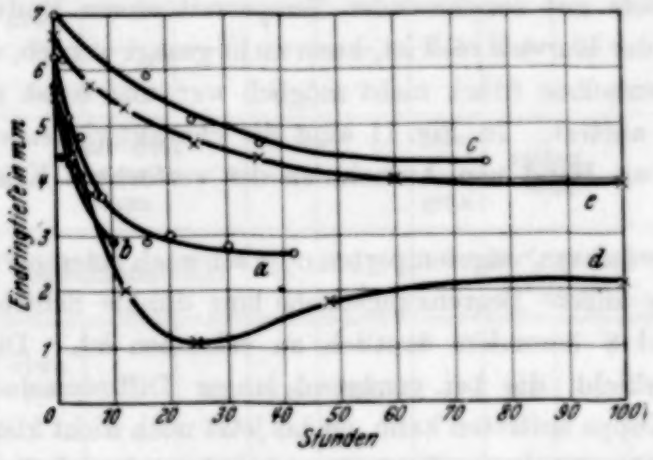


Fig. 10. Abhängigkeit der Na-Eindringtiefe von der Zeit der Wärmebehandlung. Kurven *a* bis *e* siehe Tabelle 4.

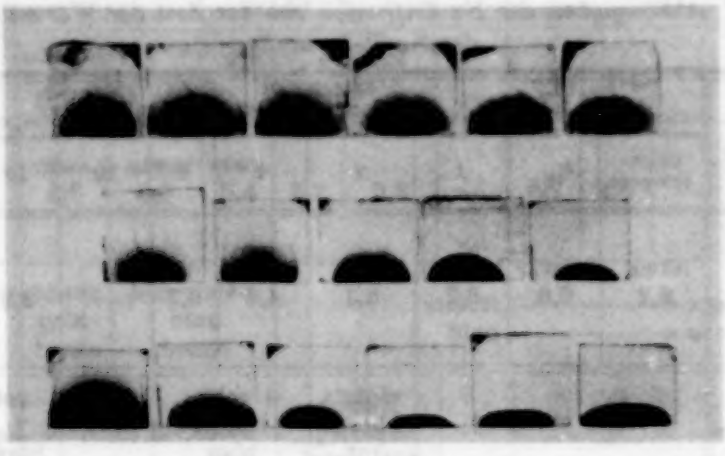


Fig. 11. Diffusion von Natrium in NaCl-Kristalle in Abhängigkeit von der Temperdauer.
1. Reihe. Kristall Nr. 8 I, Diffusionstemperatur 780° C, Diffusionszeit 15 Min., Temperdauer in Stunden: ungetempert, 3, 6, 24, 60, 100.
2. Reihe. Kristall Nr. 2 I, Diffusionstemperatur 780° C, Diffusionszeit 15 Min., Temperdauer in Stunden: ungetempert, 1, 3, 6, 12.
3. Reihe. Kristall Nr. 8, Diffusionstemperatur 780° C, Diffusionszeit 15 Min., Temperdauer in Stunden: ungetempert, 6, 12, 24, 48, 100.

Eindringtiefe nur gering, in dem zweiten, bei Temperaturen $> 600°$ C, nimmt die Eindringtiefe stark ab.

b) In Tabelle 4 wird an verschiedenen Reihen die Abhängigkeit von der Temperzeit bei jeweils konstanter Temperaturlage und konstanten Diffusionsbedingungen wiedergegeben.

Bewußt sind hier mehrere Reihen derselben Kristallart aufgeführt, die die Individualität der einzelnen Stücke deutlich erkennen lassen. In der folgenden Fig. 10 sind die Eindringtiefen dieser fünf Reihen graphisch als Funktion der Temperzeit aufgetragen. Mit Ausnahme der Kurve *d* strebt die Eindringtiefe mit zunehmender Temperzeit einem Endwert zu. Ob das Minimum der Kurve *d* reell ist, kann nicht gesagt werden, da eine Nachprüfung an demselben Stück nicht möglich war und sonst ein derartiger Befund nicht auftrat. In Fig. 11 sind die charakteristischen Ergebnisse der Tabelle 4 an Hand von Aufnahmen der verfärbten Kristalle wiedergegeben.

Bei den verfärbten, ungetemperten oder schwach getemperten Kristallen fällt gegen die äußere Begrenzungsfläche eine dunkle Schicht auf, die in den Fig. 5 und 8 besonders deutlich zu erkennen ist. Die Bedeutung dieser Grenzschicht, die bei genügend langer Diffusionsdauer auch als geschlossene Kuppe auftreten kann, ist bis jetzt noch nicht klar. Außerhalb der Grenzschicht ist keine Färbung erkennbar; innerhalb der Schicht

Tabelle 4. Abhängigkeit der Na-*Diffusion von der Zeit der Wärmebehandlung der* NaCl-*Kristalle.*

Kristall Nr.	Temperaturlage °C	Verfärbung	Zeitdauer des Temperns in Stunden										
			ungetempert	1/4	1	2	4	8	10	16	20	30	42
(a) 8	780	Eindringtiefe δ in mm	etwa 6,2	etwa 6,6	etwa 6,2	5,1	4,8	3,7	—	2,9	3,0	2,8	2,7
		Farbe	braun mit grün			violett blau rot		rot violett blau	—	rot → rot (zunehmend) blau ← blau			
		Grenze	schlecht definiert			scharf, geringe Intensität			—	sehr scharf			
(b) 8	760	Eindringtiefe δ in mm	etwa 5,5	etwa 5,2	etwa 4,4	4,3	4,1	—	2,9	—			
		Farbe	braun	braun	blau braun	—	blau rot braun	—	blau rot	—			
		Grenze	schlecht definiert			scharf, geringe Intensität			sehr scharf	—			

Kristall Nr.	Temperaturlage °C	Verfärbung	Zeitdauer des Temperns in Stunden											
			ungetempert	1	3	6	12	16	24	36	48	60	76	100
(c) 2 I	780	Eindringtiefe δ in mm	etwa 7	—	—	—	—	5,9	5,1	4,7	—	—	4,3	—
		Farbe	blauviolett grün braun			—	—	blauviolettt, grün	violett, blau		—	—	violett blaugrün	—
		Grenze	schlecht definiert			—	—	scharf, geringe Intensität			—	—	sehr scharf	—
(d) 8	780	Eindringtiefe δ in mm	etwa 5,7	—	4,5	3,8	2,0	—	1,1	—	1,8	—	—	2,1
		Farbe	braun	—	violett blau braun		rot blau	—	rot → zunehmend blaugrün → abnehmend					
		Grenze	schlecht definiert	—	scharf, geringe Intensität			—	sehr scharf					
(e) 8 I	780	Eindringtiefe δ in mm	etwa 6,6	etwa 6,0	etwa 5,4	5,7	5,3	—	4,7	4,4	—	4,0	—	3,9
		Farbe	braun grünbraun	blauviolett blau braun		violett → zunehmend blau → abnehmend								
		Grenze	schlecht definiert			scharf, geringe Intensität		—	scharf					

(Dicke 0,2 bis 1,0 mm) ist bei relativ kurzen Diffusionszeiten erst in einem Abstand von etwa 1 mm wieder merkliche Färbung zu beobachten. Bei längeren Diffusionszeiten ist dieses Gebiet durch ein Minimum an Farbintensität gekennzeichnet.

Zwischen den Diffusionsbefunden von Kristallen ohne und mit Wärmebehandlung besteht demnach eine Reihe von Unterschieden: Der Farbton schlägt charakteristisch um, die Farbintensität wird größer, die Eindringtiefe viel geringer und die Färbungsgrenze nimmt an Schärfe zu. Diese Unterschiede sind sowohl bei Veränderung der *Temperaturlage* der Wärme-

behandlung (Tabelle 3), wie der *Zeit* der Wärmebehandlung (Tabelle 4), namentlich bei höheren Temperaturen qualitativ gleichartig, so daß bezüglich des Diffusionsvorganges die Veränderung des Kristallzustandes besonders durch die mit der Wärmebehandlung zugeführte gesamte Wärmeenergie maßgebend sein dürfte. Mit der Intensitätsänderung der Färbung zunehmend getemperter Kristalle geht noch eine Intensitäts- und Färbungshomogenisierung einher. Bei ungetempert verfärbten Kristallen sind deutlich wolkenförmige, dunkler gefärbte Gebiete und ganz allgemein sehr verschiedene Farben — auch innerhalb kleinerer Gebiete — zu erkennen. Die Intensität und Farbe des sehr hochgetemperten Kristalls ist in sich durchaus homogen. Die sehr scharfe Grenze hochgetempert verfärbter Kristalle ist vom Standpunkt einer reinen Diffusion aus sehr merkwürdig, was noch insbesondere bei Beobachtungen über die Wärmebehandlung von gefärbten Kristallstücken mit scharfer Grenze auffällt. Die verfärbten Kristallstücke wurden für diese Versuche verschiedene Zeiten hoher Temperatur ausgesetzt und nach Abkühlen an der Luft untersucht. Wie oben erwähnt, tritt langsam Entfärbung auf, die Farbintensität des vorher gefärbten Kristallteils nimmt langsam ab, der ungefärbte Teil bleibt ungefärbt und die Grenze ist nach dem Versuch genau so scharf zu erkennen wie vorher. Die Entfärbung scheint demnach auf einer Art Rückdiffusion zu beruhen, die auf demselben Wege erfolgt wie die Na-Einwanderung. Nach den Diffusionsgesetzen würde man eine immer gleichmäßigere Verteilung des eindiffundierten Na über den ganzen Kristall erwarten mit gleichzeitiger Intensitätsverminderung. Die additive Färbung von NaCl durch Na dürfte auch nach diesen Vorgängen beurteilt, kein reiner Diffusionsvorgang sein.

7. *Reversibilität der Wärmebehandlung der Kristalle bezüglich ihrer Diffusionseigenschaften*? Da die Wärmebehandlung der Kristalle so bedeutenden Einfluß auf die Diffusionserscheinungen besitzt, liegt die Frage nahe, ob eine nachträgliche, teilweise oder vollständige Umkehrung dieses Einflusses möglich ist. Dieselbe Fragestellung ist bereits für die Festigkeitseigenschaften sowie die ultramikroskopische Solbildung des Steinsalzkristalls untersucht worden. Nach Blank ist die Zerreißfestigkeit eines bei 780° C 6 Stunden lang getemperten Kristalls größer als die eines 6 Stunden lang bei 600° C behandelten Kristalls; wird jedoch der bei 780° C behandelte Kristall nochmals bei 600° C getempert, so zeigt er dieselbe niedrige Zerreißfestigkeit, wie der nur bei 600° C behandelte Kristall[1]). Ein ähnlich „reversibles" Verhalten beobachtete Matthäi im Temperatur-

[1]) F. Blank, a. a. O.

gebiet von 400 bis 780° C für die mit steigender Temperatur zunehmende Auflösung der Ultramikronen von Schmelzflußkristallen im umgebenden Kristallmaterial; bei natürlichen Kristallen findet keine merkliche Umkehrung statt, wobei allerdings nicht auszuschließen ist, daß sie nach besonders langdauerndem Tempern in tieferer Temperatur dennoch gefunden werden könnte[1]).

Zur Untersuchung einer etwaigen „Reversibilität" des Einflusses der Wärmebehandlung der Kristalle auf die Diffusionserscheinungen wurde ähnlich wie bei den erwähnten Festigkeitsuntersuchungen verfahren. Tabelle 5 gibt eine Zusammenstellung von zahlreichen Versuchen in dieser Richtung wieder, die wegen des geringen Einflusses von Temperung unterhalb 400° C auf die makroskopischen Diffusionsbefunde nur bei höheren Temperaturen angestellt wurden.

Von geringen Abweichungen abgesehen, kann man den Einfluß der Wärmebehandlung der Kristalle auf ihre Diffusionseigenschaften als praktisch irreversibel bezeichnen. Einige Versuche, die auf Reversibilität deuten, könnten durch Versuchsfehler entstellt sein, oder sprechen für eine nur sehr schwach ausgeprägte Reversibilität. Eine thermische Behandlung des Kristalls von einer Stunde bei 780° C würde in diesem Falle erst durch eine Behandlung von etwa 50 Stunden bei 600° C so merklich rückgängig zu machen sein, daß die Diffusionseigenschaften jenen einer alleinigen Wärmebehandlung bei 600° C entsprächen. Die Verhältnisse ähneln demnach dem von Matthäi bei natürlichen Kristallen gefundenen Verhalten der ultramikroskopischen Teilchenzahlen.

8. Versuche zur quantitativen Erfassung des Diffusionsvorganges. Um den Diffusionsvorgang quantitativ zu erfassen, ist die Kenntnis der Menge und Verteilung des eingewanderten Na nötig. Siedentopf kommt bei einer rohen Schätzung der Menge des in NaCl bei etwa 680° C während einer halben Stunde eingewanderten Natriums zu einem Gehalt von etwa $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol. Der Kristall war hierbei vollständig in Na-Dampf eingebettet. Der Nachweis solcher Mengen liegt an der Grenze der gewichtsanalytischen Feststellung, und so wurde hier, da sicher noch kleinere Konzentrationen vorkommen, ein titrimetrischer Nachweis benutzt. Bei Verwendung von n/1000 HCl, Methylrot als Indikator und kolorimetrischem Vergleich war es möglich, $5 \cdot 10^{-7}$ Mol Na zu erkennen. Die solcherart nachweisbar maximal eindiffundierte Na-Menge betrug bei 780° C Versuchs-

[1]) R. Matthäi, a. a. O.

Tabelle 5. Diffusionsversuche zur Frage der Reversibilität der Wärmebehandlung der Kristalle.

Kristall Nr.	2		2	
Diffusionszeit u. Temperatur	15 Min. bei 775° C		15 Min. bei 775° C	
Anzahl der Versuche	je 2		je 2	
Thermische Behandlung	1 Std. b. 780° + 5 Std. b. 400°	nur 5 Std. b. 400°	1 Std. b. 780° +15 Std. b. 400°	nur 15 Std. b. 400°
Eindringtiefe in mm	5,9	etwa 6,2	6,8	etwa 7,0
Vorherrschende Farbe	violett blau	grün braun	violett blau	grün braun
Grenze	scharf	—	scharf	—
Kristall Nr.	8		8	
Diffusionszeit u. Temperatur	15 Min. bei 775° C		15 Min. bei 775° C	
Anzahl der Versuche	je 2		je 2	
Thermische Behandlung	3 Std. b. 780° + 6 Std. b. 400°	nur 6 Std. b. 400°	10 Std. b. 780° +20 Std. b. 400°	nur 20 Std. b. 400°
Eindringtiefe in mm	4,2	etwa 5,5	1,1	etwa 5,5
Vorherrschende Farbe	rot blau	braun	rot	braun
Grenze	scharf	—	scharf	—
Kristall Nr.	8		8 I	
Diffusionszeit u. Temperatur	15 Min. bei 775° C		10 Min. bei 775° C	
Anzahl der Versuche	je 2		je 2	
Thermische Behandlung	3 Std. b. 780° + 6 Std. b. 600°	nur 6 Std. b. 600°	6 Std. b. 780° +18 Std. b. 600°	nur 18 Std. b. 600°
Eindringtiefe in mm	3,5	etwa 5,5	4,0	etwa 4,5
Vorherrschende Farbe	rot blau	grün braun	violett braun	grün braun
Grenze	scharf	—	scharf	—
Kristall Nr.	8		11	
Diffusionszeit u. Temperatur	15 Min. bei 775° C		15 Min. bei 775° C	
Anzahl der Versuche	je 2		je 2	
Thermische Behandlung	10 Std. b. 780° +20 Std. b. 600°	nur 20 Std. b. 600°	6 Std. b. 780° + 6 Std. b. 600°	nur 6 Std. b. 600°
Eindringtiefe in mm	1,2	6,0	5,0	etwa 6,0
Vorherrschende Farbe	rot	blau braun	violett blau	bläulich braun
Grenze	scharf	scharf	scharf	—
Kristall Nr.	11		8 I	
Diffusionszeit u. Temperatur	15 Min. bei 775° C		10 Min. bei 775° C	
Anzahl der Versuche	je 3		je 2	
Thermische Behandlung	6 Std. b. 780° + 6 Std. b. 600°	6 Std. b. 600° + 6 Std. b. 780°	6 Std. b. 780° +18 Std. b. 600°	18 Std. b. 600° + 6 Std. b. 780°
Eindringtiefe in mm	5,3	4,7	4,0	4,1
Vorherrschende Farbe	violett blau	violett blau	violett	violett
Grenze	scharf	scharf	scharf	scharf
Kristall Nr.	8 I		„S“	
Diffusionszeit u. Temperatur	15 Min. bei 775° C		15, 30, 60 Min. bei 770° C	
Anzahl der Versuche	je 4		je 1	
Thermische Behandlung	12 Std. b. 780° +48 Std. b. 600°	48 Std. b. 600° +12 Std. b. 780°	3 Std. b. 780° +12 Std. b. 400°	12 Std. b. 400° + 3 Std. b. 780°
Eindringtiefe in mm	5,4	5,6	1,8; 3,8; 5,0	1,8; 4,2; 5,0
Vorherrschende Farbe	violett braun	violett	rot	rot
Grenze	scharf	scharf	scharf	scharf

Kristall Nr.	8		8	
Diffusionszeit u. Temperatur	15 Min. bei 775° C		15 Min. bei 775° C	
Anzahl der Versuche	je 2		je 2	
Thermische Behandlung	1 Std. b. 780°	1 Std. b. 780° + 6 Std. b. 400°	3 Std. b. 780°	3 Std. b. 780° + 6 Std. b. 600°
Eindringtiefe in mm	5,7	5,4	4,9	3,5
Vorherrschende Farbe	blau	blau	blau	blau
	braun	braun	grün	grün
Grenze	scharf	scharf	scharf	scharf
Kristall Nr.	8 I		8	
Diffusionszeit u. Temperatur	15 Min. bei 775° C		15 Min. bei 775° C	
Anzahl der Versuche	je 1		je 2	
Thermische Behandlung	6 Std. b. 780°	6 Std. b. 780° + 6 Std. b. 600°	10 Std. b. 780°	10 Std. b. 780° + 20 Std. b. 600°
Eindringtiefe in mm	5,0	5,3	1,2	1,2
Vorherrschende Farbe	violett	violett	rot	rot
Grenze	scharf	scharf	scharf	scharf

temperatur und einer Stunde Diffusionszeit nahe der Eindringstelle $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol.

Vorversuche zu dieser quantitativen titrimetrischen Erfassung des eingewanderten Na zeigten, daß auch unverfärbte Teile des Kristalls eine

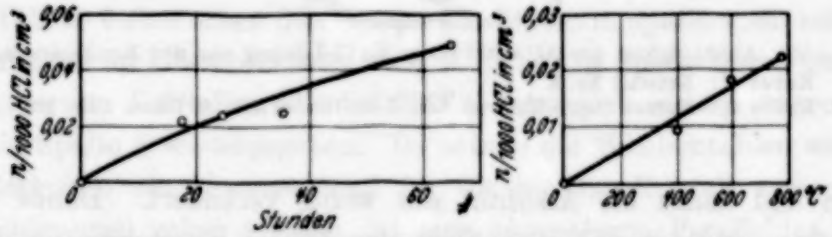


Fig. 12. Abhängigkeit der Alkalität des Kristalls 8 I von der Zeit und der Temperatur der Wärmebehandlung. Temperatur der Wärmebehandlung: 780° C. Zeit der Wärmebehandlung: 24 Std. Konzentration der Lösungen: 0,34 normal.

alkalische Reaktion ergeben, die von der sichtbaren Farbgrenze relativ entfernt lagen. Die „Alkalität" *unverfärbter* Kristalle wurde zunächst an kompaktem Material von Kristall Nr. 8, 10 und einigen anderen Kristallen untersucht; dabei wurde festgestellt, daß durch Tempern die Alkalität gegenüber dem ungetemperten Material größer wird. Am Kristall 8 I wurde dann die Abhängigkeit dieser „Temperalkalität" von der Wärmebehandlung systematisch untersucht (Fig. 12). Man erkennt, daß, je stärker die Temperung des Kristalls war, um so mehr HCl gebraucht wurde, um gleichen Farbton mit der Lösung des ungetemperten Materials zu bekommen, d. h. die Temperalkalität nimmt mit dem Grad der Wärmebehandlung zu. Gleichzeitig wurde hierbei auch festgestellt, daß die äußeren

Partien eines getemperten Kristalls in geringem Umfang stärkere Alkalität aufwiesen als die inneren Gebiete.

Um bei den nun folgenden Untersuchungen der Temperalkalität an Salzen verschiedener Herkunft die Unterschiede möglichst deutlich hervortreten zu lassen, wurde das Material pulverisiert untersucht. Die Farbe eines Indikators ist stark abhängig von der Konzentration des zugefügten Salzes — Salzfehler —, und zwar findet man einen optimalen Unterschied des Farbtons von reinem Wasser und einer wässerigen Na Cl-Lösung nach den Kurven der Fig. 13 bei einer etwa 0,17 norm. Lösung. Diese Konzentration wurde nun durchweg verwendet. Als vorteilhaft ergibt sich dabei, daß ein geringer Unterschied in der Menge des zugesetzten Salzes den

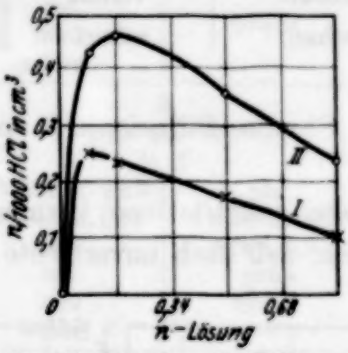


Fig. 13. Abhängigkeit der Alkalität einer Na Cl-Lösung von der Konzentration.
Kurve I: Kristall Nr. 8.
Kurve II: Reines Na Cl-Material von J. D. Riedel & E. de Haen. Nr. 186.

Farbton und damit die Alkalität nur wenig verändert. Damit dürften eventuelle sehr geringe Unterschiede der Dichte ungetemperter und getemperter Salze und die damit verbundene verschiedene Konzentration der Lösungen zu vernachlässigen sein.

Tabelle 6 gibt in den Spalten 2 und 3 die relativen Alkalitäten von fünf verschiedenen natürlichen Salzen im ungetemperten und getemperten

Tabelle 6. Temperalkalitäten einiger natürlicher Na Cl-*Kristalle.*

Kristallart Nr.	Verbrauch an n/1000 H Cl, cm³ für 10 cm³ 0,17 n-Lösung: eines der ungetemperten Salze	Verbrauch an n/1000 H Cl, cm³ für 10 cm³ 0,17 n-Lösung: des getemperten Salzes: 24 Stdn. b. 780° C	Temperalkalität cm³ n/1000 HCl	Ultramikronenzahlen nach Matthäi pro $7{,}15 \cdot 10^{-3}$ mm²	Z nach Temperung auf 780° C, 6 Stdn., nach Blank
10	0,407	0,435	+ 0,028	1 ± 1	234
11	0,510	0,573	+ 0,063	132 ± 54	206
2	0,324	0,400	+ 0,082	8 ± 7	200
8	0,417	0,535	+ 0,118	11 ± 9	283
12	0,350	0,531	+ 0,181	—	388

Zustand wieder. Die Zahlen geben die Anzahl Kubikzentimeter n/1000 HCl an, die nötig sind, um auf denselben Farbton des reinen H_2O zu kommen, es sind jeweils Mittelwerte aus drei bis sechs Einzelmessungen.

Sämtliche Salze waren nach der Wärmebehandlung alkalischer als vorher. Diese Tatsache ist auf die winzigen in allen Kristallarten vorhandenen Verunreinigungen zurückzuführen, wobei folgende Möglichkeiten erwägenswert scheinen.

a) Die vorhandenen Verunreinigungen sind in Form von Salzen im Kristall enthalten und zersetzen sich bei höherer Temperatur. So könnten aus Sulfaten oder Nitraten Sulfide oder Oxyde, oder aus leicht zersetzlichen Chloriden die reinen Metalle entstehen. Teilweises oder vollkommenes Herausdiffundieren der gasförmigen Zersetzungsprodukte bedingt Alkalischwerden des Materials.

b) Die Verunreinigungen können auch metallisch vorkommen — vgl. die Erfahrungen von Blank und Urbach über Gold in Kristallen[1]) — und reagieren bei höherer Temperatur mit dem NaCl entsprechend den später geschilderten Diffusionsversuchen mit verschiedenen Metallen in NaCl. Damit tritt auch hier eine durch die Temperung bewirkte Alkalität des Salzes auf.

In Tabelle 6 sind neben den Temperalkalitäten in Spalte 4, die mittleren Teilchenzahlen an Ultramikronen nach Matthäi in Spalte 5 und die Reißfestigkeiten von Kristallen, die bei 780° C getempert worden waren, nach Blank in Spalte 6 wiedergegeben. Da sowohl die Teilchenzahlen wie diese Reißfestigkeiten ein gewisses Maß für die in dem Kristall vorhandenen Verunreinigungen geben können, ist eine angenäherte Parallelität zu erwarten, welche die Tabelle 6 auch gut zeigt[2]). Vollständige Parallelität wäre nur bei absolut gleichen Verunreinigungen zu erwarten.

Die Vorstellung, daß die Verunreinigungen diese Tempereffekte bewirken, wird auch durch die Beobachtung gestützt, daß die Lösungen des getemperten Salzes Nr. 8 zum Teil sehr deutlich kolloid-dispers trübe wurden (Tyndallkegel), im Gegensatz zu den Lösungen der ungetemperten Salze.

---

[1]) F. Blank u. F. Urbach, Wiener Ber. **138** [IIa], 701, 1929.

[2]) Das Herausfallen des Bachmuter Salzes hinsichtlich der Ultramikronenzahlen kann mit der Feststellung von Matthäi in Verbindung gebracht werden, daß hier zwei verschieden wärmebeständige Teilchenarten vorhanden sind. Daß die Zerreißfestigkeit sich trotzdem normal verhält, dürfte durch die chemische Beschaffenheit der Ultramikronen bestimmt sein. Neuere Untersuchungen von H. Schönfeld, a. a. O., ergaben z. B., daß geringe Zusätze von $MgCl_2$ zu NaCl keinen Einfluß auf die Zerreißfestigkeit besitzen, jedoch eine große Anzahl von Ultramikronen hervorbringen.

Notwendigerweise ergibt sich hieraus, daß für die quantitative Erfassung der Diffusionsversuche die Alkalität des „Diffusionskristalls" stets auf die Alkalität eines Vergleichskristalls derselben Wärmevergangenheit ohne Diffusion bezogen werden muß. Der Mangel an genügender Menge Material war ein wichtiger Grund, weshalb solche quantitative Versuche nicht vorteilhaft angestellt werden konnten. Einige andere Schwierigkeiten für diese Versuche mögen hier noch aufgezählt werden.

Die Versuchsanordnung bedingt, wie erwähnt, ein Zusammenschweißen des Probekristalls mit der mit Na gefüllten Platte (Fig. 1). Eine einwandfreie Trennung beider war nicht möglich, die Na-Konzentration in den Anfangsschichten daher auch nicht erfaßbar.

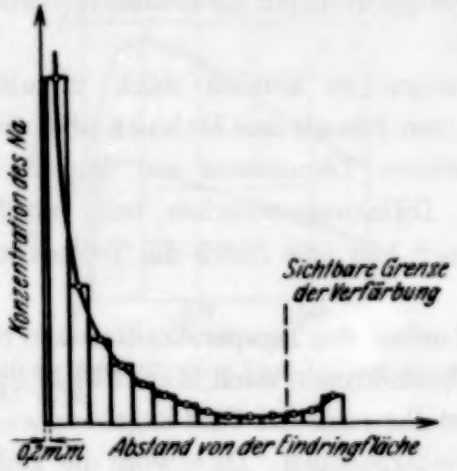


Fig. 14. Schematischer Konzentrationsverlauf des Na im Kristall.

Ferner ergab sich bei einigen Versuchen der in Fig. 14 schematisch dargestellte Konzentrationsverlauf des Na, jenseits der sichtbaren Grenze der Verfärbung trat noch Alkalität auf, die sogar noch ansteigende Tendenz zeigte. Die Ursache war nicht einwandfrei festzustellen, doch dürfte sie mit der früher erwähnten Grenzschicht zusammenhängen, die unter bestimmten Bedingungen als geschlossene Kuppe auftritt und dann auch makroskopisch, der Farbe nach beurteilt, einen der Fig. 14 ähnlichen Verlauf wiedergibt.

Die quantitative Erfassung des Diffusionsvorganges wurde aus diesen Gründen vorläufig zurückgestellt und lediglich die Gesamtmenge des eindringenden Natriums zu bestimmen gesucht.

Es wurden zwei Diffusionsanordnungen verwendet (Tabelle 7a und 7b), die erste (A) entsprach der schon beschriebenen, bei der zweiten (B) wurde zwischen die Probekristalle und die das Na enthaltende Platte noch je

Tabelle 7 a.

Quantitative Erfassung der Diffusion: Anordnung A. Kristall 8 und 8 I.

Temperung	Ungetempert	50 Stdn. bei 780° C	Ungetempert	50 Stdn. bei 780° C	Ungetempert	50 Stdn. bei 780° C	Ungetempert	12 Stdn. bei 780° C
Diffusion	25 Min. b. 760° C		15 Min. b. 760° C		9 Stdn. b. 650° C		20 Stdn. b. 600° C	
Schicht 1	0,188	0,300	0,080	0,130	0,690	1,190	0,280	0,280
„ 2	0,046	0,092	0,010	0,040	0,011	0,115	0,027	0,000
„ 3	0,045	0,000	0,000	0,040	0,025	0,044	0,003	0,010
„ 4	0,097	0,072	0,025	0,000	0,000	0,000	—	—
Summe 1 bis 4	0,376	0,464	0,115	0,210	0,726	1,349	0,310	0,290
Eindringtiefe in mm	etwa 8	5,5	—	—	etwa 8	4,6	7,5	5

Tabelle 7 b. Quantitative Erfassung der Diffusion. Anordnung B. Kristall 8 und 8 I.

Temperung	Ungetempert	66 Stdn. bei 780° C	Ungetempert	66 Stdn. bei 780° C	Ungetempert	44 Stdn. bei 780° C	Ungetempert	44 Stdn. bei 780° C	Ungetempert	44 Stdn. bei 780° C
Diffusion	30 Min. b. 780° C		30 Min. b. 780° C		30 Min. b. 780° C		30 Min. b. 780° C		30 Min. b. 780° C	
Dicke der Zwischenplatte in mm	1,0	1,0	1,1	1,3	1,2	1,25	0,9	0,9	1,0	1,15
Schicht 1	0,360	0,570	0,326	0,336	0,387	0,867	1,590	2,580	0,451	0,551
„ 2	0,000	0,028	0,317	0,259	0,083	0,055	0,023	1,775	0,115	0,109
„ 3	0,167	0,173	0,050	0,103	0,000	0,062	0,059	0,450	0,117	0,166
„ 4	0,014	0,233	0,330	0,000	—	—	0,000	0,235	0,000	0,017
Summe 1 bis 4	0,541	1,004	1,013	0,698	0,470	0,984	1,672	5,040	0,683	0,843

eine dünne Platte eingeschoben. Auf diese Weise diffundierte zwar weniger Na in den Probekristall ein, dafür aber erhielt man einwandfreiere Anfangsflächen. Durch geringfügige systematische Veränderung der Dicke der Zwischenplatte war es außerdem möglich, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die Menge des einwandernden Na in sicher bekannter Richtung zu beeinflussen. Es kamen wieder Würfel von 1 cm Kantenlänge zur Verwendung, die im allgemeinen in vier Platten gleichen Volumens gespalten wurden. An der Eindringfläche wurden die Kristalle möglichst gleichartig abgeschliffen. Die Na-Konzentrationen wurden nicht bestimmt, können

aber sofort aus den Daten der Tabellen 7 errechnet werden, die hier wieder Kubikzentimeter n/1000 HCl bedeuten.

Es sei betont, daß diese Versuche wegen ihrer geringen Zahl und Ungleichmäßigkeit nur von orientierender Bedeutung sind. Aus beiden Tabellen geht hervor, daß bei sonst gleichen Diffusionsbedingungen in einem hochgetemperten Kristall mindestens ebensoviel, wahrscheinlich aber mehr Natrium enthalten ist als in einem ungetemperten. Die geringe Eindringtiefe des Natriums im hochgetemperten Kristall läßt ja zunächst weniger Na erwarten, doch scheint eine vollständige Kompensation, vielleicht Überkompensation, durch die größere Farbintensität gegeben zu sein.

Noch ein Befund der beiden Tabellen mag hier erwähnt werden. Denkt man sich alle Werte graphisch in Abhängigkeit von der Schichtnummer, also dem Abstand von der Eindringfläche, aufgetragen, für die ungetemperten Probekristalle getrennt von den getemperten, so ist außer individuellen Unterschieden kein prinzipieller Unterschied in der Neigung dieser beiden Kurvenscharen festzustellen. Nach der bedeutend geringeren Eindringtiefe des Na in hochgetemperten Kristallen würde man hier steilere Kurven erwarten, und man müßte schließen, daß mit der sichtbaren Grenze der Farbe die Grenze des eingedrungenen Natriums noch nicht erreicht ist. Im zweiten Teil der Arbeit wird hierauf noch zurückzukommen sein.

9. Diffusion verschiedener Metalle in NaCl *und* KCl. Aus der älteren Literatur[1]) ist bekannt, daß additive Färbung von NaCl, wie auch von anderen Alkalihalogeniden, bei Benutzung der verschiedensten Alkalimetalle — meist Li, Na und K — erhalten wird. Wichtig ist der Befund, daß die Färbung eines bestimmten Alkalihalogenids, das mit verschiedenen Alkalimetallen gefärbt wird, stets gleich ausfällt. Cornu schließt daraus, daß die additive Färbung der Alkalihalogenide unabhängig von dem angewandten Alkalimetall erscheint, und jeweils charakteristisch ist für das betreffende Alkalihalogenid. Nachdem es unglaubhaft schien, daß sich diese Feststellung außer auf die Farbe z. B. auch auf die Eindringtiefe erstrecken könnte, wurden mit der beschriebenen Anordnung systematische Diffusionsversuche an NaCl und KCl mit den Metallen Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cd, Tl, Pb, Sn, Ag und Au ausgeführt. Die Diffusionsversuche wurden im elektrischen Ofen in den meisten Fällen paarweise vorgenommen, so daß bei möglichst übereinstimmender Beschaffenheit der Kristall-

[1]) F. Giesel, Ber. D. Chem. Ges. **30**, 156, 1897; F. Cornu, N. Jahrb. Min. etc. **1**, 40, 1908.

proben die mit verschiedenen Metallen erhaltenen Eindringtiefen streng vergleichbar waren.

a) Diffusion verschiedener Alkalimetalle in NaCl-Kristalle. Da zur Zeit dieser Versuche wenig Vergleichsmaterial verfügbar war, beschränken wir uns darauf, die mittleren Verhältnisse der Eindringtiefen δ wiederzugeben (fünf Vergleichsversuche):

$$\delta_{Na} : \delta_{Li} : \delta_K = 1{,}00 : 1{,}14 : 1{,}31.$$

In Übereinstimmung mit den älteren Versuchen wurden in allen Fällen gleiche Färbungen gefunden. Während bei der Diffusion des Na in NaCl der Probekristall nur minimal angegriffen wird, war bei den Diffusionsversuchen mit K oder Li eine starke Korrosion des NaCl-Kristalls festzustellen; dies legt die Vermutung nahe, daß bei der Einwirkung des K auf das NaCl keine Diffusion des K stattfindet, sondern eine Reaktion $K + NaCl = KCl + Na$, wobei das freiwerdende Na die Diffusion übernimmt und dementsprechend die bekannte Na-Färbung erzeugt. Das entstandene KCl bildet mit dem NaCl niedriger schmelzende Mischkristalle — in anderen Fällen, z. B. LiCl, bilden sich Eutektika —, die beim Abkühlen kristallin erstarren und in der Umgebung der ursprünglich mit dem Metall gefüllten Höhlung an einer weißen, kristallinen Veränderung (bzw. Korrosion) des Materials erkennbar sind.

Tabelle 8. Zusammenstellung der näherungsweise berechneten Wärmetönungen in kcal/Mol *von Reaktionen des Schemas:* $Me_1 + Me_2Cl = Me_1Cl + Me_2$.

Metall	Li	Na	K	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Reagiert mit NaCl	+ 1	± 0	+ 6,6	− 83	− 45	− 4,6	+ 2,1	+ 9,4
„ „ KCl	− 5,7	− 6,6	± 0	—	—	− 18	− 11	− 3,8

Metall	Zn	Cd	Fe	Al	Bi	Tl	Pb	Ag	Au
Reagiert mit NaCl	− 97	− 102	− 113	− 132	− 203	− 49	− 111	− 67	− 63

Zur Beurteilung der vermuteten Umsetzungen kann man die damit verbundenen Wärmetönungen heranziehen, für deren Größe man ein ungefähres Maß aus der Differenz der Bildungswärmen der beiden Halogenide erhält. Tabelle 8 gibt eine Zusammenstellung der Reaktionswärmen verschiedener Metalle für die Umsetzung mit NaCl und KCl.

Ein Vergleich der relativen Eindringtiefen in NaCl mit den entsprechenden Wärmetönungen ergibt:

	Na	Li	K
Eindringtiefe in NaCl . . .	1,0	1,14	1,31
Wärmetönung in kcal/Mol .	± 0	+ 1	+ 6,6

Die Eindringtiefe ist um so größer, je größer die positive Wärmetönung. Systematische Vergleichsversuche für Na und K in NaCl bestätigen dies; Fig. 15 gibt die Abhängigkeit von der Diffusionszeit und -temperatur wieder.

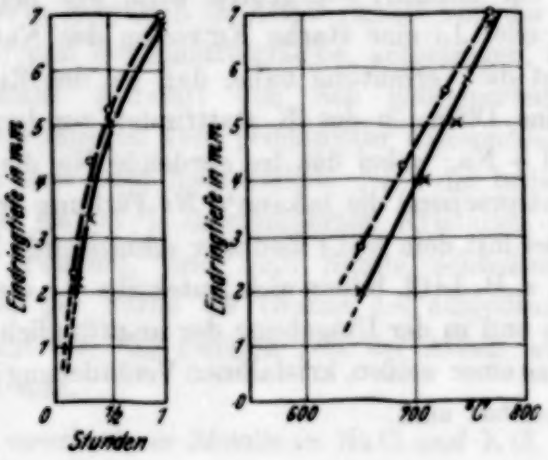


Fig. 15. Diffusion von Na —— und K – – – in NaCl in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

Temperdauer der Kristalle: 18 Std. Temperaturlage der Temperung der Kristalle 720° C.

Die Na- und K-Kurve der Temperaturabhängigkeit konvergieren hier deutlich bei höheren Temperaturen. Stellt man sich vor, daß die freiwerdende Reaktionswärme örtlich für den Diffusionsvorgang nutzbar wird, dann sollte die „K-Diffusion" praktisch bei höherer Temperatur stattfinden als die Na-Diffusion, was mit der größeren Eindringtiefe tatsächlich übereinstimmt. Bei näherungsweiser Konstanz der Wärmetönung müßte dann der Unterschied der δ-Werte mit steigender Diffusionstemperatur kleiner werden, d. h. die Kurven müssen konvergieren. Bei der gegebenen Wärmetönung, der spezifischen Wärme des NaCl und der Menge umgesetzter Substanz läßt sich die „Diffusionstemperatur" im Falle des K um etwa 20 bis 30° C höher schätzen, als die von Na in NaCl, was mit dem Experiment ebenfalls übereinstimmt.

b) Diffusion von Alkalimetall in KCl. Wegen Materialmangel konnten hier nur K und Na verglichen werden. Bei 700° C Diffusionstemperatur und einer Stunde Diffusionszeit ergaben sich folgende δ-Werte:

	Na	K
Eindringtiefe in KCl in mm	1,0	1,25
Wärmetönung in kcal/Mol .	− 6,6	± 0

Während bei NaCl das „Fremdmetall" K einen größeren δ-Wert ergab gegenüber dem Na, ist es beim KCl gerade umgekehrt, durchaus entsprechend der Vorzeichenumkehr der Wärmetönungen.

c) „Diffusion" von Erdalkalimetall in NaCl. Nach den energetischen Daten der Tabelle 8 war eine „Diffusion" der Erdalkalimetalle in NaCl durchaus möglich. Sieben Vergleichsversuche mit je zwei verschiedenen Metallen an verschiedenem NaCl-Material und verschiedenen Diffusionsbedingungen ergaben folgende Mittelwerte für die δ-Werte:

	Ca	Sr	Ba
Eindringtiefe δ in mm	2,5	4,9	5,6
Wärmetönung in kcal/Mol	− 4,6	+ 2,1	+ 9,4

Es besteht also durchaus wieder qualitative Übereinstimmung zwischen den δ-Werten und der Wärmetönung, d. h. auch hier dürfte nach eben erfolgter Reaktion das Na diffundieren. Bestätigt werden diese Befunde durch Flammenproben und spektroskopische Nachweise. Wird vom verfärbten Kristall die erste Schicht (Anfang der Diffusion) abgespalten, und werden dann Teile des verfärbten Teiles des Kristalls gelöst, so ist z. B. keine Spur von dem leicht nachweisbaren Ba im Kristallinnern erkennbar.

d) „Diffusion" von Erdalkalimetall in KCl. Die beiden hierzu ausgeführten Versuche ergaben wiederum dieselben Befunde:

	Ca	Ba
Eindringtiefe δ in mm	3,3	4,6
Wärmetönung in kcal/Mol	− 18	− 3,8

Die gefärbten Kristalle wiesen die für KCl-Kristalle charakteristische Violettfärbung auf, im Gegensatz zu den Versuchen unter c), bei denen die typische Braun- bzw. Braungrünfärbung des NaCl auftrat.

e) „Diffusion" von Mg, Zn, Cd, Al, Bi, Tl, Ag und Au in NaCl[1]). „Diffusionsversuche" mit diesen Metallen bei 780° C und maximal zweistündiger Dauer verliefen ergebnislos. Die Tabelle 8 zeigt, daß die erforderlichen Umsetzungen — entsprechend den früheren Ausführungen — in allen Fällen merklich größere negative Wärmetönungen erfordern würden als bei den bisher erfolgreich geprüften Metallen. Als weitere Schwierigkeit für eine feststellbare Diffusion könnte noch der geringe Dampfdruck dieser Metalle bei der Versuchstemperatur hinzutreten. Zwischen den möglichst glatt geschliffenen Flächen von Probekristall und mit Na gefüllter Kristallplatte diffundiert immer Sauerstoff zum Metall ein und bedingt, wie bei den Alkali- und Erdalkalimetallen erwähnt, das Zusammenschweißen der Kristalle, durch das die Metalldiffusion in den Kristall überhaupt erst erzwungen wird. Ist der Metalldampfdruck nun so gering, daß mehr Luftsauerstoff eindringt als Metalldampf entsteht, so wird das Metall einfach oxydiert und kann nicht diffundieren. Um dies auszuschließen, wurden NaCl-Kristalle bei etwa 600° C in flüssiges Zn, Bi und Pb eingebracht und durch zwei Stunden der Diffusion ausgesetzt. Der Erfolg war auch hier negativ.

10. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Diffusionsanordnung beschrieben, die eine bequeme, gut reproduzierbare Verfolgung der Diffusion von Alkalimetall in Alkalihalogenidkristalle ermöglicht.

2. Die Na-Diffusion in Steinsalz verschiedener Herkunft hängt von der individuellen Beschaffenheit und Wärmevergangenheit des Kristallmaterials ab, stellt somit eine strukturempfindliche Kristalleigenschaft dar.

3. Die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der maximalen sichtbaren Eindringtiefe des Na im NaCl folgt bei ungetemperten Kristallen natürlicher Entstehung für Diffusionszeiten von 20 bis 30 Minuten den gewöhnlichen Diffusionsgesetzen. Nach längeren Diffusionszeiten, zunehmender Temperung, sowie bei Schmelzflußkristallen tritt eine systematische Verzögerung der Diffusion durch Verunreinigungswirkungen auf.

4. Farbton und Farbintensität der gefärbten Kristallteile sind von den genannten Faktoren gleichfalls in systematischer Weise abhängig.

---

[1]) Auf Veranlassung von Prof. Smekal wurden von J. Stehlik 1926 im II. Physikalischen Institut der Wiener Universität Diffusionsversuche an NaCl mit Polonium durchgeführt (unveröffentlicht). Die Kristalle wurden 6 Wochen lang bei 750° C gehalten, ohne daß die Reichweite der Polonium-α-Strahlen im Steinsalz eine meßbare Verschiebung erfuhr.

5. Die in Steinsalz einwandernde Na-Menge scheint von der thermischen Vorbehandlung der Kristalle nicht sehr wesentlich abhängig zu sein.

6. Wird ein teilweise gefärbtes Kristallstück erneut hoher Temperatur ausgesetzt, so tritt im Widerspruch mit den Diffusionsgesetzen keine merkliche Diffusion in die ungefärbten Kristallteile ein; das Na scheint den Kristall ausschließlich auf dem Wege seiner Einwanderung verlassen zu können.

7. Wird das Na durch Li, K, Ca, Sr, Ba ersetzt, so ergeben sich mit der Na-Diffusion in NaCl qualitativ übereinstimmende Färbungen Die maximale Eindringtiefe ist jedoch verschieden und desto größer, je größer die (positive) Wärmetönung der Reaktion $Me + NaCl = Na + MeCl$. Es scheint demnach eine Umsetzung des Metalls mit dem Kristallmaterial vorzuliegen, die Na-Atome in Freiheit setzt, so daß letztlich wiederum nur eine Na-Diffusion zustande kommt. Dieselben Beziehungen ergeben sich für die Diffusion von K und den genannten Metallen in KCl.

Herrn Professor Smekal möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie seine dauernde Unterstützung mit Rat und Tat herzlichst danken.

Die Herstellung der benutzten Schmelzflußkristalle erfolgte mittels einer Versuchseinrichtung, die das Institut der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdankt.

Halle a. d. S., Institut für theoretische Physik, April 1931.

Über ein Bandenspektrum des Borhydrides.

Von **W. Lochte-Holtgreven** und **E. S. van der Vleugel** in Groningen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1931.)

Zwei Banden des BH bei $\lambda = 4332{,}7$ Å und $\lambda = 4367{,}1$ Å werden unter hoher Dispersion photographiert und analysiert. Es ergibt sich, daß die Banden von einem $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang herrühren. In beiden Zuständen wird das Molekül bei zunehmender Rotation stark deformiert. Bei den intensiveren Bandenlinien finden sich schwächere Begleiter, die dem Isotopmolekül $B_{10}H$ zugeschrieben werden. Eine weitere Bande bei 3694,3 Å wird analysiert und einem $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$-Übergang zugeschrieben. Die beiden Übergänge unterscheiden sich nur durch die verschiedene Einstellung des Elektronenspins. Ferner wird über das Auftreten von BCl-Banden berichtet.

§ 1. Einleitung. Obwohl sich in der älteren Literatur Hinweise auf Bandenspektren verschiedener Borverbindungen finden, ist bisher nur das Spektrum des Boroxyds hinsichtlich seiner Feinstruktur vollständig analysiert. Das Spektrum des Borhydrids scheint jedoch bisher nicht näher untersucht zu sein. Dies ist um so auffallender, da das Spektrum des BH-Moleküls die einzige Lücke in unserer Kenntnis der Hydridspektren der Elemente Li bis F bildet. Offenbar haben experimentelle Schwierigkeiten einer lichtstarken Erzeugung des BH-Spektrums im Wege gestanden; denn der häufig im Bogen benutzte Borax dürfte nur für die Erzeugung von BO-Banden von Bedeutung sein, während die Erzeugung des Spektrums im Entladungsrohr gas- oder dampfförmige Borverbindungen erfordert, deren Behandlung Schwierigkeiten mit sich bringt.

Experimentelles.

§ 2. Apparatur. Als Ausgangsprodukt wurde reines Bortrichlorid gewählt. Dieses befand sich in einem Glaskolben, der mittels einer Kapillare mit dem Entladungsrohr in Verbindung stand. Ein Temperaturbad um den Glaskolben (Alkohol, in dem eine entsprechende Menge fester Kohlensäure aufgelöst ist) erlaubte es, den Dampfdruck des BCl_3 so zu regeln, daß ein gleichmäßiger langsamer Dampfstrom durch die Kapillare in die Entladungsbahn eintrat. Gleichzeitig wurde durch eine zweite Kapillare Wasserstoff aus einer Bunsenflamme mittels eines Palladiumrohres eingelassen. Beide Kapillaren mündeten direkt in die etwa 1 cm weite und 50 cm lange Entladungsbahn, die in seitlichen Ansätzen große Aluminiumelektroden trägt. Vom Entladungsrohr wurde das Gas über Kupferspäne

und Natriumhydroxyd (zur Entfernung des entstehenden Chlors und der Salzsäure) unter Zwischenschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Gasfalle durch ein Pumpenaggregat abgesaugt. Das Auftreten von freiem Chlor bildete anfangs große technische Schwierigkeiten. Durch die Verwendung möglichst weniger und spezial angefertigter Hähne (langer Konus und besonders guter Schliff), die mit einer Mischung von Paraffin und Vaselin gefettet wurden, gelang es jedoch, völlige Dichtung zu erreichen.

§ 3. Beobachtungen. Beim Durchgang einer Entladung durch das beschriebene Gasgemisch entsteht ein Leuchten, das die ganze Röhre gleichmäßig erfüllt, dessen Farbe jedoch je nach dem Partialdruck von H_2 und BCl_3 von Rot nach Gelb variiert und bei tiefen Drucken in Hellblau umschlägt. Dabei bildet sich im Rohre ein grauschwarzer Niederschlag (wohl von amorphem Bor), ein Zeichen dafür, daß eine Zersetzung des BCl_3 eingetreten ist.

Das *Spektrum* der Entladung zeigt bei hohem Gesamtdruck ein ziemlich starkes Kontinuum, daß vom Rot bis tief ins Ultraviolett reicht, während bei kleineren Drucken die Atomlinien von H, Cl, B und Al mehr und mehr gegenüber dem Kontinuum an Intensität gewinnen.

Unter allen Entladungsbedingungen zeigt sich bei etwa $\lambda = 2600$ bis 2800 Å eine dichte Gruppe außerordentlich starker, teils kontinuierlicher, teils diskreter Banden. Die Intensität dieser Banden beherrscht bei weitem alle sonst auftretenden Linien oder Banden, so daß wir sie mit dem 6,5 m-Konkavgitter des Instituts bei Belichtungszeiten von sechs bis acht Stunden in vierter und fünfter Ordnung intensiv auf unseren Platten erhielten. Trotz der hohen Dispersion sind die diskreten Banden dieser Gruppe nur teilweise aufzulösen. Soweit eine Analyse durchgeführt werden konnte (§ 8 dieses Artikels), ergibt sich als möglicher Träger das BCl-Molekül.

Neben dieser überherrschend starken Bandengruppe erscheinen einige Banden in der Nähe von $\lambda = 4300$ Å, die wir dem BH-Molekül zuschreiben. Bei Anregung mit einer kondensierten Entladung (Kapazität von 15000 cm parallel der Röhre, Funkenstrecke von 1 mm in Serie, betrieben mit 200 mA bei 7500 Volt Wechselstrom) konnten diese Banden genügend lichtstark erhalten werden, um sie in zwei und sechs Stunden in der ersten bzw. zweiten Ordnung unseres großen Gitters gut exponiert zu erhalten.

Es erwies sich bei unserer Anordnung als absolut nötig, einen gleichmäßigen, langsamen BCl_3-Dampfstrom dem Entladungsrohr zuzuführen. Es bildet sich nämlich bei stockender Zufuhr ein Überschuß von Chlor in der Röhre, der die Al-Elektroden stark angreift. Gleichzeitig treten

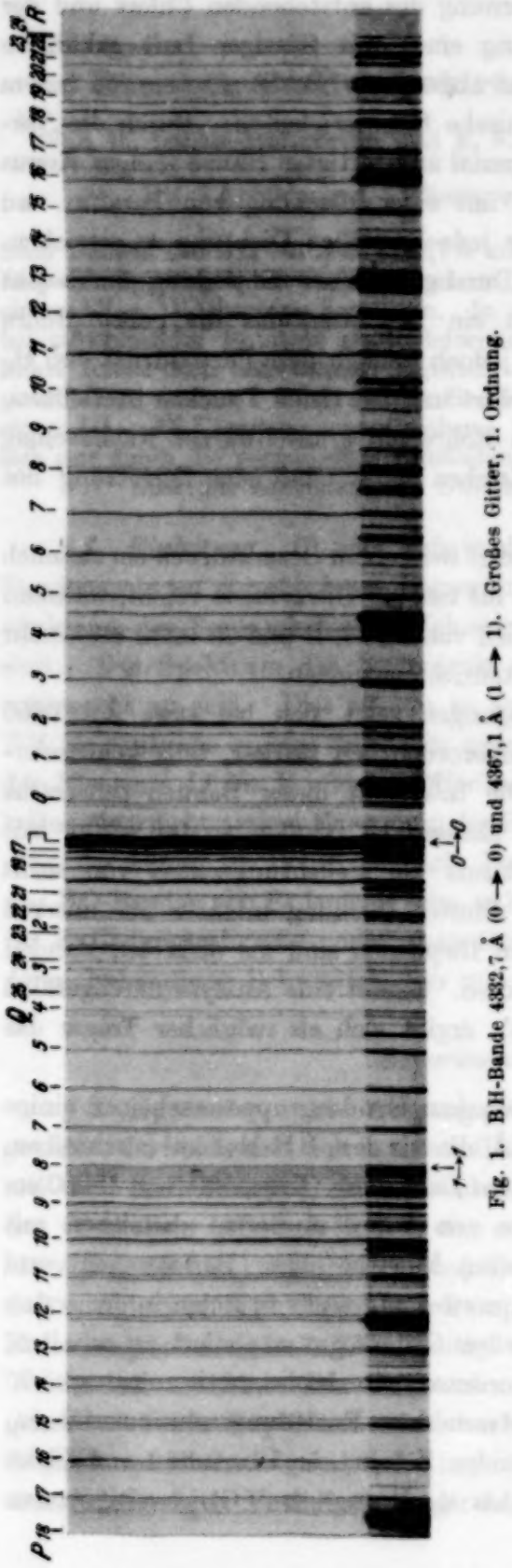


Fig. 1. BH-Bande 4332,7 Å (0 → 0) und 4367,1 Å (1 → 1). Großes Gitter, 1. Ordnung.

intensive AlH-Banden auf, die sich den BH-Banden überlagern und diese völlig verdecken können. Bei sorgfältiger Regelung des Dampfstromes konnten wir jedoch Platten erhalten, die gänzlich frei von AlH-Banden blieben.

Analyse der BH-*Banden.*

§ 4. Die Rotationsstruktur der Banden. Die uns hier interessierende Bandengruppe umfaßt zwei Banden bei $\lambda = 4332{,}7$ Å und $\lambda = 4367{,}1$ Å, die wir als $0 \rightarrow 0$- und $1 \rightarrow 1$-Bande auffassen. Eine weitere Bande bei noch längeren Wellen ist auf unseren Platten schwach sichtbar und dürfte dem $2 \rightarrow 2$-Übergang entsprechen; ihre Intensität war jedoch für ein Messung nicht ausreichend.

Die Nullinie der Banden liegt etwa in ihrer Mitte, von der aus ungefähr symmetrisch je ein starker, einfacher *R*- und *P*-Zweig nach kurzen bzw. langen Wellen verläuft. Hieraus entnimmt man ohne weiteres, daß der Wert des Trägheitsmoments im unteren und oberen Zustande etwa gleich sein muß. Wie sich aus der Analyse ergeben wird, geht diese Gleichheit so weit, daß die $0 \rightarrow 0$-Bande, die zunächst nach kurzen Wellen abschattiert ist, infolge Zunahme der

Tabelle 1.

0 → 0-Bande.

J	λ	Int.	ν	Bemerkungen
		P-Zweig.		
0	—	—	—	
1	—	—	—	
2	4341,516	0	23 026,98	
3	45,883	1	03,88	
4	50,202	1	22 981,00	
5	54,474	1	58,45	
6	58,691	2b	36,24	R 1 (1 → 1)
7	62,854	2b	14,36	R 0 (1 → 1)
8	66,972	2	22 892,75	
9	71,038	3	71,45	Q 8 (1 → 1)
10	75,064	2	50,40	
11	79,054	2	29,58	
12	83,008	2	08,99	
13	86,934	2	22 788,58	
14	90,847	2	68,27	
15	94,766	2	47,97	
16	98,699	3	27,63	Q 19 (1 → 1)
17	4402,660	2	07,18	
18	06,680	2	22 686,47	
19	10,790	2	65,34	
20	15,007	1	43,68	
21	19,365	1	21,35	
22	23,908	1	22 598,12	
23	28,692	1	73,70	
24	33,720	0	47,75	?
		R-Zweig.		
0	4328,222	1	23 097,70	
1	23,715	1	23 121,77	
2	19,192	2	45,99	
3	14,682	2	70,18	
4	10,158	2	94,50	
5	05,648	2	23 218,80	
6	01,155	2	43,05	
7	4296,702	2	67,14	
8	92,296	2	91,03	
9	87,956	2	23 314,60	
10	83,690	2	37,82	
11	79,526	2	60,52	
12	75,480	2	82,63	
13	71,558	1	23 404,10	
14	67,784	1	24,79	
15	64,218	1	44,38	
16	60,852	1	62,91	
17	57,722	1	80,15	
18	54,852	1	95,99	
19	52,304	1	23 510,07	
20	50,113	1	22,19	
21	48,316	1	32,14	
22	46,983	1	39,53	
23	46,137	0	44,21	
24	45,921	0	45,41	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

J	λ	Int.	ν	Bemerkungen
		Q-Zweig.		
1—16				fallen zusammen
17	4333,147	2	23 071,45	
18	33,924	2	67,31	
19	34,930	2	61,96	
20	36,207	2	55,17	
21	37,785	2	46,78	
22	39,762	2	36,28	$R\,6\ (1 \rightarrow 1)$
23	42,142	1	23,66	
24	45,052	1	08,24	
25	48,598	0	22 989,48	
		1 → 1-Bande. *P*-Zweig.		
0	—	—	—	
1	—	—	—	
2	4375,931	0	22 845,88	
3	80,502	0	22,05	
4	85,092	0	22,798,15	
5	89,762	2	73,90	
6	94,565	0	49,01	
7	99,368	1 v	24,17	
8	4404,379	1	22 698,32	
9	09,442	1	72,26	
10	14,644	2	45,54	
11	19,956	1	18,31	
12	25,456	2	22 590,22	
13	31,119	2	61,35	
14	36,998	2	31,45	
15	43,136	2	00,33	
16	49,560	2	22 467,85	
17	56,338	2	33,67	
18	63,503	2	22 397,66	
19	71,141	1	59,40	
		R-Zweig.		
0	4362,845	3	22 914,40	$P\,7\ (0 \rightarrow 0)$
1	58,687	3	36,27	$P\,6\ (0 \rightarrow 0)$
2	54,694	1	57,29	
3	50,756	1	78,07	
4	46,935	1	98,27	
5	43,273	1	23 017,66	
6	39,726	3	36,46	$Q\,22\ (0 \rightarrow 0)$
7	36,426	2	54,00	
8	33,284	1	70,73	
9	30,410	2	86,03	
10	27,760	2	23 100,16	
11	25,393	2	12,80	
12	23,342	2	23,77	
13	21,638	2	32,89	
14	20,342	2	39,83	
15	19,448	2	44,62	
16	19,174	3	46,08	Kopf $R\,2\ (0 \rightarrow 0)$
17	19,663	0	43,46	?

Tabelle 1 (Fortsetzung).

J	λ	Int.	ν	Bemerkungen
			Q-Zweig.	
2	4367,282	1	22 891,12	
3	67,465	1	90,16	
4	67,769	2	88,46	
5	68,153	2	86,56	
6	69,314	3	80,48	
7	70,093	3	76,40	
8	71,023	5	71,53	P 9 (0 → 0)
9	72,100	3	65,90	
10	73,385	3	59,18	
11	74,868	3	51,43	
12	76,582	3	42,48	
13	78,576	3	32,08	
14	80,869	3	20,13	
15	83,493	3	06,47	
16	86,540	3	22 790,63	
17	90,032	2	72,50	
18	94,051	2	51,67	
19	98,673	4	27,77	P 16 (0 → 0)
20	4404,036	1	00,09	

Trägheitsmomente bei steigender Rotation besonders im oberen Zustande umbiegt und endlich eine Abschattierung nach Rot zeigt. Im Zusammenhang hiermit formt der *R*-Zweig bei hohen Rotationsquantenzahlen deutlich einen Kopf.

In der Nähe der Nullinie liegt bei beiden Banden ein starker *Q*-Zweig. Bei der 0 → 0-Bande zeigt dieser ein ungewöhnliches Verhalten, indem eine große Anzahl Linien in der Nähe seines Ursprungs zusammenfallen und dort einen unaufgelösten breiten Linienkomplex bilden, aus dem sich nach langen Wellen eine Folge einzelner Linien mit scheinbar unvermittelt großem gegenseitigen Abstand loslöst. Der *Q*-Zweig der 1 → 1-Bande hingegen entwickelt sich regelmäßig vom Ursprung nach langen Wellen. Auch hier wird die Analyse der Bande das merkwürdige Verhalten des *Q*-Zweiges der 0 → 0-Bande durch die oben angedeutete Änderung in der Abschattierung der Bande und dadurch bedingte Bildung eines „Kopfes" erklären.

Die Anwesenheit eines starken *Q*-Zweiges zusammen mit der Tatsache, daß mit großer Wahrscheinlichkeit zwei Linien des *P*-Zweiges nahe dem Ursprung fehlen, deutet darauf hin, daß wir den Elektronensprung einem $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang zuordnen müssen. Da ferner einfache *P*- und *R*-Zweige vorliegen, scheint die Annahme eines $^1\Delta - {}^1\Pi$-Überganges ausgeschlossen. Daß wirklich ein $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang und nicht etwa ein $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$-Übergang vorliegt, ergibt sich zwangsläufig aus der Zuordnung der Quantenzahlen.

Die Linien beider Banden sind in Tabelle 1 aufgeführt. Dabei wurden die Wellenlängen der $0 \rightarrow 0$-Bande Messungen in zweiter Ordnung entnommen, während die Werte der schwächeren $1 \rightarrow 1$-Bande aus Messungen in erster Ordnung resultieren und im allgemeinen den Werten der $0 \rightarrow 0$-Bande an Genauigkeit nachstehen.

§ 5. Termwerte und Konstanten. Aus den Bandenlinien lassen sich durch Differenzbildung entsprechender P- und R-Linien die Termwerte zunächst des unteren Zustandes ($^1\Sigma$) ohne weiteres ausrechnen. Für den oberen Zustand ($^1\Pi$) hat man infolge der auftretenden Λ-Verdopplung eine doppelte Termfolge, die die sogenannten Kombinationsdefekte innerhalb der Bande verursacht. Eine der beiden Termserien des $^1\Pi$-Zustandes können wir wieder aus Differenzbildung entsprechender P- und R-Linien gewinnen, während wir die andere Termserie aus dem Q-Zweig erhalten. Das Vorzeichen der Kombinationsdefekte gibt dabei einen eindeutigen Hinweis auf die relative Lage der beiden $^1\Pi$-Terme. Im vorliegenden Falle liegt die mit Hilfe des Q-Zweiges errechnete Termfolge tiefer. Wir kennzeichnen sie durch Überstreichung der Buchstaben als $^1\overline{\Pi}$-Term.

Die Bestimmung der $^1\overline{\Pi}$-Terme ist nur möglich bei Kenntnis der richtigen Quantenzahlen der Q-Linien, die in unserem Falle durch die mangelhafte Auflösung der ersten Linien erschwert wurde. Eine eindeutige Zuordnung ergibt sich jedoch daraus, daß die Aufspaltung des $^1\Pi$-Termes nach der Theorie mit $J(J+1)$ zunehmen muß. Es ergab sich, daß die ersten 16 Linien des Q-Zweiges einen unaufgelösten Komplex formen, so daß $Q\,17$ die erste meßbare Q-Linie ist.

Beim Versuch, die Termwerte durch eine Formel auszudrücken, zeigt sich, daß die Abweichungen von einer in J quadratischen Formel beträchtlich sind. Wir haben in einer kurzen Mitteilung in „Nature" eine Darstellung aller Termwerte durch eine Formel $T(J) = C + B(J+\frac{1}{2})^2 + D(J+\frac{1}{2})^4$ angegeben [1]). Nun wird man im allgemeinen erwarten, daß die Darstellung der Termwerte durch eine Reihenentwicklung nach der Rotationsquantenzahl mit nur zwei Gliedern stets besser gelingt, wenn man sich mehr und mehr auf kleine Rotationen beschränkt. Wir haben daher die Konstanten obiger Formel unter Heranziehung nur der ersten neun Bandenlinien aufs neue berechnet; für höhere Rotationen bis etwa $J = 17$ müssen wir dann ein weiteres Glied der Reihenentwicklung $F(J+\frac{1}{2})^6$ heranziehen. Für noch höhere Rotationen wird der Einfluß weiterer Terme der Reihenentwicklung merkbar. Je nachdem man nun

[1]) Nature **127**, 235, 1931.

zur Berechnung der Konstanten B und D mehr oder weniger Bandenlinien heranzieht, ändern sich die Werte der Konstanten F bereits beträchtlich, so daß wir von der Berechnung eines weiteren Gliedes mit $(J+\frac{1}{2})^8$ abgesehen haben.

Die Termwerte lassen sich dann durch folgende Formeln angeben: für den $^1\Sigma$-Zustand:

$$T''(J) = B''(J+\tfrac{1}{2})^2 + D''(J+\tfrac{1}{2})^4 + F''(J+\tfrac{1}{2})^6,$$

für den $^1\Pi$-Zustand:

$$T'(J) = B'(J+\tfrac{1}{2})^2 + D'(J+\tfrac{1}{2})^4 + F'(J+\tfrac{1}{2})^6,$$

für den $^1\overline{\Pi}$-Zustand:

$$\overline{T}'(J) = \overline{B}'(J+\tfrac{1}{2})^2 + D'(J+\tfrac{1}{2})^4 + F'(J+\tfrac{1}{2})^6,$$

mit den Konstanten:

$$\nu_0 = 23073{,}80 \quad \begin{matrix} B' = +11{,}959 \\ \overline{B}' = +11{,}911 \\ B'' = +11{,}868 \end{matrix} \quad \begin{matrix} D' = -0{,}00141 \\ D'' = -0{,}00135 \end{matrix} \quad \begin{matrix} F' = -0{,}702 \cdot 10^{-6} \\ F'' = -1{,}19 \cdot 10^{-6} \end{matrix}$$

Aus den Konstanten $B = \dfrac{h}{8\pi^2 I}$ ergibt sich für das Trägheitsmoment bei der $0 \to 0$-Bande im unteren Zustande

$$I'' = 2{,}33 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g \cdot cm^2},$$

im oberen Zustande

$$I' = 2{,}32 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g \cdot cm^2}.$$

In der Tat zeigt sich, daß das Trägheitsmoment des oberen Zustandes von dem des unteren nur sehr wenig verschieden ist, und zwar ist es kleiner; die Bande ist also bei kleinen Rotationen nach Violett abschattiert. Das Glied $D(J+\frac{1}{2})^4$ der Bandenformel gewinnt jedoch bald überwiegenden Einfluß und verursacht, da D negativ ist, ein Umbiegen der Bande nach Rot. Die Q-Linien liegen infolge der geringen Veränderung des Trägheitsmomentes sehr dicht. Eine Darstellung des Verlaufs der Banden ist in Fig. 2 gegeben. Der in der Figur gestrichelt gezeichnete Teil des Q-Zweiges ist auf den Platten nicht aufgelöst und man erkennt, wie sich die Q-Linien mit hohen Quantenzahlen aus diesem Komplex nach langen Wellen entwickeln.

Bei der $1 \to 1$-Bande ergibt sich für die Bandenkonstanten

$$\nu_0 = 22892{,}18 \quad \begin{matrix} B' = +11{,}170 \\ \overline{B}' = +11{,}072 \\ B'' = +11{,}409 \end{matrix} \quad \begin{matrix} D' = -0{,}00142 \\ D'' = -0{,}00122, \end{matrix}$$

für die Trägheitsmomente im unteren Zustande

$$I'' = 2{,}43 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2},$$

im oberen Zustande

$$I' = 2{,}48 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2}.$$

Hier ist bereits bei dem rotationslosen Molekül der Wert des Trägheitsmomentes für den $^1\Pi$-Zustand größer. Da die Glieder höherer Ordnung der Bandenformel den Unterschied in den Trägheitsmomenten weiterhin

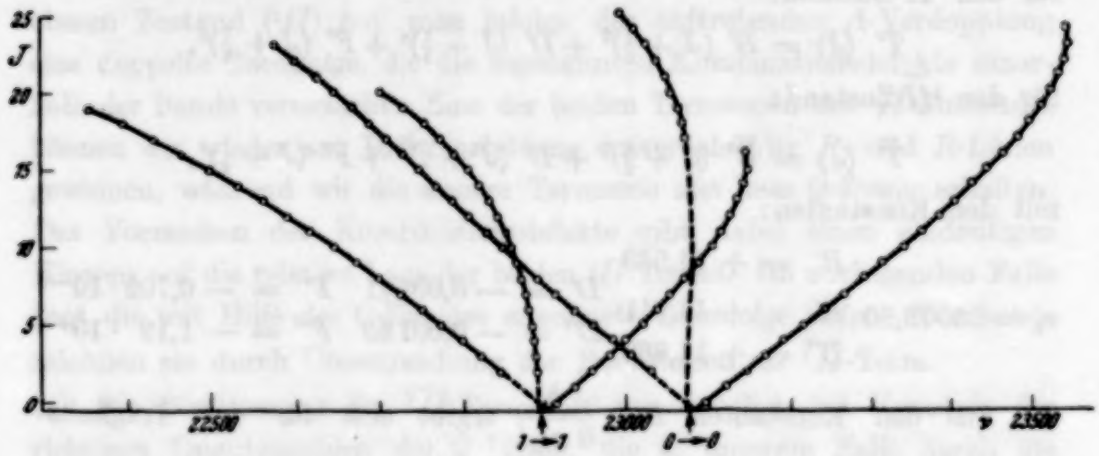


Fig. 2.

vergrößern, ist diese Bande einheitlich nach langen Wellen abschattiert. Auch der Q-Zweig zeigt dann einen normalen Verlauf.

Aus den Trägheitsmomenten ergeben sich die Kernabstände:

$$r_0' = r_0'' = 1{,}24 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}.$$

Diese Werte fügen sich gut in die Tabelle der Kernabstände aller bekannten Hydridbanden ein.

Die Größe der Konstanten D und F der Bandenformel gibt einen Hinweis auf die bei der Rotation auftretende Deformation des Moleküls. Daß diese in unserem Falle sehr beträchtlich ist, geht auch aus dem Wechsel in der Abschattierung der Banden ohne weiteres hervor. Bei hohen Rotationen kann hierdurch, wie insbesondere Oldenberg[1]) und Kronig[2]) zeigten, die Stabilität des Moleküls stark beeinträchtigt werden. Aufnahmen in zweiter Ordnung bei hohen Drucken zeigen, daß die sonst sehr scharfen Bandenlinien bei hohen Rotationen etwas diffus werden. Ähnliche Erscheinungen wurden von Bengtsson und Rydberg[3]) bei Banden

[1]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **56**, 563, 1929 und Phys. Rev. **37**, 194, 1931.
[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **62**, 300, 1930.
[3]) E. Bengtsson u. R. Rydberg, ebenda **59**, 540, 1930.

des Aluminiumhydrids gefunden, denen die vorliegenden Banden entsprechen dürften. Weitere Untersuchungen über diese Fragen sind im hiesigen Laboratorium in Vorbereitung.

Die Konstanten D stehen in Verband mit der Schwingungsenergie des Moleküls, und zwar ist $D = 4\,B^3/\omega^2$. Hieraus können wir die ungefähren Werte der Kernschwingung ausrechnen, doch können wir wegen der Unsicherheit in der Bestimmung der D-Werte nur erwarten, daß die Größenordnung der Kernschwingung richtig wiedergegeben ist.

Es ergibt sich:

$$\omega_0'' = 2220\ \mathrm{cm}^{-1}, \quad \omega_0' = 2200\ \mathrm{cm}^{-1},$$
$$\omega_1'' = 2200\ \mathrm{cm}^{-1}, \quad \omega_1' = 1700\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

§ 6. Die Isotopbande $B_{10}H$. Aus den Astonschen Messungen sowie auch aus der Analyse der Boroxydbanden kennt man das Bestehen eines Borisotops B_{10}. Das Atomgewicht von Bor beträgt 10,82, so daß sich hieraus das Mengenverhältnis der Isotopen $B_{11} : B_{10}$ wie 4,26 : 1 errechnet. Wie im Boroxydspektrum erwarten wir daher auch im BH-Spektrum das Auftreten von Isotopbanden. Allerdings hat man dabei zu bedenken, daß die stärkste BH-Bande einem $0 \to 0$-Übergang hinsichtlich der Kernschwingung zugeordnet ist. Abgesehen von der Nullpunktsenergie fällt also die Nullinie der Isotopbande mit derjenigen der Hauptbande zusammen.

Neben der Kernschwingung ist jedoch auch die Rotation des Moleküls (wegen der Änderung des Trägheitsmomentes) für die Lage der Isotoplinien maßgebend. In der Tat finden wir für die stärkste Bande $(0 \to 0)$ bei größeren Rotationen bei den starken Bandenlinien schwächere Begleiter, die wir dem Isotopmolekül $B_{10}H$ zuordnen konnten.

Die Anwesenheit dieser Isotopbande gibt einerseits Sicherheit darüber, daß die beschriebenen Banden wirklich von einem BH-Molekül emittiert werden, andererseits ergibt sich eine schöne Bestätigung der Einordnung der Bande als $0 \to 0$-Bande. Auch für die definitive Festlegung der Quantenzahlen wird sich die Isotopbande als wirksame Kontrolle erweisen.

Die Linien der Isotopbande sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Wir bilden nun die Differenz der Schwingungszahlen entsprechender Linien der $B_{11}H$- und $B_{10}H$-Bande. Zum Vergleich setzen wir daneben die Werte, die sich theoretisch ergeben, wenn wir nur den *Rotations*isotopieeffekt berücksichtigen. Dabei erhalten wir die Werte von B und D für das Isotop aus den Formeln

$$\frac{B_{10}}{B_{11}} = \frac{\mu_{11}}{\mu_{10}}; \quad \frac{D_{10}}{D_{11}} = \left(\frac{\mu_{11}}{\mu_{10}}\right)^2.$$

Tabelle 2.

$0 \rightarrow 0$-Bande von $B_{10}H$.

J	P-Zweig		Q-Zweig		R-Zweig	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν
5	—	—			4305,488	23 219,66
6	4358,954	22 934,86			00,964	44,08
7	63,202	12,53			4296,464	68,43
8	—	—			92,028	92,48
9	71,386	22 869,63			87,651	23 316,26
10	75,397	49,67			83,361	39,61
11	79,465	27,45			79,162	62,51
12	—	—			75,088	84,77
13	87,415	22 786,08			71,155	23 406,30
14	91,375	65,54			67,376	27,03
15	95,321	45,10			—	—
16	—	—			60,409	65,34
17	4403,296	03,90			57,244	82,79
18	07,352	22 683,01	4334,052	23 066,63	54,400	98,48
19	11,468	61,84	35,106	61,02	51,845	23 512,60
20	15,743	39,90	—	—	49,670	24,64
21	20,162	17,30	38,040	45,43	47,888	34,51
22	24,777	22 593,69	40,056	34,72	—	—
23	29,627	68,95	42,509	21,71	—	—

Tabelle 3.

J	R (J)		Q (J)		P (J)	
	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.
0						
1		+ 0,40		+ 0,60		— 0,20
2		0,60		+ 0,00		— 0,39
3		0,80		+ 0,00		— 0.59
4		1,00		+ 0,01		— 0,78
5	+ 0,86	1,19		+ 0,01		— 0,97
6	1,03	1,38		+ $0,01_7$	— 1,38	— 1,15
7	1,29	1,57		+ $0,00_4$	— 1,83	— 1,33
8	1,45	1,75		+ $0,00_1$	—	— 1,51
9	1,66	1,92		— $0,01_2$	— 1,82	— 1,69
10	1,81	2,08		— $0,01_8$	— 0,73	— 1,87
11	2,01	2,23		— 0,05	— 2,13	— 2,05
12	2,14	2,37		— 0,08	—	— 2,22
13	2,20	2,49		— 0,12	— 2,50	— 2,40
14	2,24	2,59		— 0,18	— 2,73	— 2,58
15	—	2,67		— 0,24	— 2,87	— 2,76
16	2,43	2,73		— 0,32	—	— 2,94
17	2,64	2,77		— 0,42	— 3,28	— 3,13
18	2,49	2,78	— 0,68	— 0,54	— 3,46	— 3,33
19	2,53	2,75	— 0,94	— 0,68	— 3,50	— 3,53
20	2,45	2,70	—	— 0,84	— 3,78	— 3,75
21	2,37	2,60	— 1,35	— 1,03	— 4,05	— 3,98
22	—	2,47	— 1,56	— 1,25	— 4,43	— 4,22
23	—	2,30	— 1,95	— 1,50	— 4,75	— 4,47

Die Tabelle zeigt, daß der Verlauf der theoretischen und experimentellen Werte gut übereinstimmt, doch ist in allen Zweigen der experimentelle Wert kleiner als der theoretische. Diese Diskrepanz verschwindet jedoch größtenteils, wenn man die Nullpunktsenergie der Schwingung und die damit verbundene Verschiebung der gesamten Isotopbande mit berücksichtigt. Der in der Schwingungsquantenzahl lineare Term ergibt eine Verschiebung der gesamten Isotopbande um 0,37 cm^{-1} nach langen Wellen; bei Berücksichtigung höherer Terme wird dieser Wert etwas kleiner und dürfte dann ziemlich genau dem oben erwähnten Unterschied der experimentellen und theoretischen Werte entsprechen. Eine bessere Übereinstimmung läßt sich angesichts der Tatsache, daß die Bandenformeln im vorliegenden Falle doch nur angenähert gelten, nicht erwarten.

Interessant ist insbesondere der Isotopieeffekt bei dem Q-Zweig. Wie sich aus Tabelle 3 ergibt, liegen die Linien der Isotopbande zunächst an der violetten Seite entsprechender Linien der $B_{11}H$-Bande. Der Q-Zweig des Isotops biegt jedoch früher um. Der Abstand der Isotoplinien wird kleiner und schließlich finden wir die Isotoplinien an der Seite größerer Wellen. Die Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Werte gibt besonders für den Q-Zweig einen unabhängigen Beweis für die Richtigkeit der aus der Λ-Verdopplung gefundenen Zuordnung der Quantenzahlen.

§ 7. Triplett-BH-Banden. Bei $\lambda = 3694{,}3$ Å findet sich eine Bandengruppe, die der oben beschriebenen außerordentlich ähnlich ist, so daß wir sie anfangs für die $1 \rightarrow 0$-Bande desselben Systems hielten. Eine Feinstrukturanalyse zeigte indessen, daß keine gemeinsamen Terme in den beiden Gruppen auftreten. Außerdem zeigen die Banden dieser Gruppe bei kleinen Rotationen eine charakteristische Aufspaltung. Wir schreiben sie daher einem Triplettübergang zu, und zwar ergibt sich angesichts der großen Ähnlichkeit der beiden Systeme, daß wir es mit dem $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$-Übergang zu tun haben, der dem oben beschriebenen $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang entspricht. Da bisher Hydridspektren mit einander entsprechenden Übergängen verschiedener Multiplizität nicht gefunden sind, dürfte das Auftreten dieser Banden von besonderem Interesse sein.

Die Gruppe der Triplettbanden enthält eine starke $0 \rightarrow 0$-Bande und eine schwächere $1 \rightarrow 1$-Bande. Die Linien der $0 \rightarrow 0$-Bande sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Die Nullinie der Banden liegt wieder etwa in ihrer Mitte. In der Nähe des Ursprungs findet sich ein starker Q-Zweig, der einheitlich nach langen Wellen verläuft. Der R-Zweig formt bei höheren Rotationen eine Kante

und kehrt dann in sich selbst zurück. Wie man der Tabelle entnimmt, ist eine Aufspaltung nur bei kleinen Rotationen vorhanden.

Die Aufspaltung ist am besten im *R*-Zweig zu sehen. Allerdings geht mit der Aufspaltung eine rapide Abnahme der Intensität parallel, so daß die Tripletts gerade noch meßbar sind. Ein Vergleich der Intensitäten innerhalb eines Multipletts war deshalb nicht möglich. Der *P*-Zweig ist im Anfang sicher aufgespalten, doch ließen sich wegen der Überlagerung durch den *Q*-Zweig die Komponenten nicht einzeln messen. Beim *Q*-Zweig endlich ist die Linienhäufung beim Ursprung so groß, daß keine Angaben über die Aufspaltung gemacht werden können.

Da die Aufspaltung nur bei kleinen Rotationen auftritt, führen wir diese auf eine Aufspaltung des Π-Termes bei kleinen Quantenzahlen zurück. Entsprechend dem Übergang von Hunds Fall a) nach Hunds Fall b) wird die Aufspaltung dieses Terms bei steigender Rotationsquantenzahl kleiner. Bei dem $^3\Sigma$-Term endlich erwartet man eine Aufspaltung, die

Tabelle 4.

$0 \rightarrow 0$-Bande.

J	λ	Int.	ν	Bemerkungen
		P-Zweig.		
0				
1				
2				
3	3705,51	0	26 979,19	
	05,74	0?	77,52	
4	09,37	0 b	51,11	
5	13,42	2	21,72	Q 15
6	17,56	1 b	26 891,74	
7	21,90	2	60,38	
8	26,35	1 b	28,31	
9	30,95	3	26 795,23	
10	35,71	2	61,09	
11	40,58	2	26,55	
12	45,58	2	26 690,58	
13	50,70	1	54,14	
14	55,96	1	16,81	
15	61,32	1	26 578,88	
16	66,82	1	40,08	
17	72,44	1	00,54	
18	78,18	1	26 460,27	
19	84,02	1	19,44	
20	89,99	0	26 377,82	
21	96,11	0	35,30	
22	3802,32	0	26 292,30	
23	08,62	0	48,80	
24	15,15	0	03,88	?

Tabelle 4 (Fortsetzung).

J	λ	Int.	ν	Bemerkungen
		R-Zweig.		
0				
1	3687,84	0	27 108,46	?
	87,64	0	09,93	?
2	85,25	0	27,50	
	85,02	0	29,20	
	84,78	0	30,96	
3	82,42	0	48,35	
	82,25	0	49,61	
	82,04	0	51,15	
4	79,76	0	67,98	
	79,64	0	68,86	
	79,51	0	69,82	
5	77,16	1 b	87,19	
6	74,86	1 b	27 204,20	
7	72,75	1 b	19,83	
8	70,82	1 b	34,14	
9	69,07	1 b	47,13	
10	67,53	1 b	58,57	
11	66,19	1	68,53	
12	65,02	1	77,24	
13	64,07	1	84,31	
14	63,36	1 b	89,60	*R* 21
15	62,81	1	93,70	*R* 20
16	62,48	2 b	96,15	*R* 19
17	62,26	0 b	97,79	Kopf
18	62,26	0 b	97,79	
19	62,48	2 b	96,15	*R* 16
20	62,81	1	93,70	*R* 15
21	63,36	1 b	89,60	*R* 14
		Q-Zweig.		
0				
1	3694,71	1 b	27 058,05	Kopf
2	94,93	1 b	56,44	
3	95,36	1	53,29	
4	96,01	2	48,53	
5	96,81	2	42,68	
6	97,74	2	35,88	
7	98,85	2	27,77	
8	3700,12	2	18,49	
9	01,54	2 b	08,13	
10	03,16	2 b	26 996,31	
11	04,87	2 b	83,85	
12	06,77	2 b	70,02	
13	08,82	2 b	55,11	
14	11,04	2 b	38,99	
15	13,42	2	21,72	*P* 5
16	15,97	2	03,35	
17	18,69	2	26 883,56	
18	21,60	2	62,55	
19	24,65	2 b	40,56	
20	27,91	1 b	17,08	
21	31,31	2	26 792,65	
22	34,96	3	66,46	
23	38,72	1 b	39,55	

mit steigender Rotation zunimmt. Offenbar ist die Aufspaltung dieses Terms aber so klein, daß sie sich der Wahrnehmung entzieht.

Bei höheren Rotationsquantenzahlen bietet sich also dasselbe Bild wie bei den Singulettbanden: Da die Aufspaltung beider Terme sehr klein ist, ergeben sich einfache Linien in jedem der drei Zweige. Infolge der Λ-Verdopplung ist wieder der Π-Term doppelt, was sich darin äußert, daß die B-Werte für die zwei Teilniveaus etwas verschieden sind. Die Analyse ergibt für die Termformel (§ 5) folgende Konstanten:

$$\nu_0 = 27\,060{,}80, \quad \begin{matrix} B' = 11{,}959, \\ \overline{B'} = 11{,}920, \\ B'' = 12{,}500, \end{matrix} \quad \begin{matrix} D' = -0{,}000\,856, \\ D'' = -0{,}000\,826, \end{matrix}$$

Die Werte für das Trägheitsmoment sind im oberen Zustande

$$I' = 2{,}32 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2,$$

im unteren Zustande

$$I'' = 2{,}22 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2.$$

Daraus folgt der Kernabstand

$$r_0' = r_0'' = 1{,}23 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Aus allen Werten sieht man deutlich die Analogie zwischen dem Singulett- und dem Triplettübergang.

Tabelle 5.

BCl-*Bandenkanten.*

λ	ν	λ	ν
2586,7	38 647,2	2675,8	37 361,3
90,8	38 586,2	84,3	37 242,3
95,4	17,7	94,5	37 101,4
2600,7	38 440,0	97,4	37 061,3
06,7	38 351,6	2703,7	36 976,0
10,2	38 299,7	06,3	39,5
14,2	42,3	14,1	36 834,2
17,0	01,0	29,4	36 627,2
18,2	38 182,6	33,4	36 573,9
19,9	57,5	41,0	36 472,6
22,4	21,9	49,4	36 361,5
23,6	04,6	62,6	36 187,2
27,0	38 054,8	2833,2	35 284,9
27,8	43,6	42,9	35 164,8
32,8	37 971,8	60,4	34 949,8
38,1	37 894,8	69,6	34 838,2
44,9	37 797,4	80,7	34 703,6
68,5	37 462,3		

§ 8. Borchloridbanden. In § 3 wurde über das Auftreten sehr intensiver Banden bei $\lambda = 2600$ bis 2800 Å berichtet. Die Lage der am meisten hervortretenden Bandenkanten ist aus Tabelle 5 ersichtlich.

Wir konnten jedoch nur einen Teil dieser Banden in ein Kantenschema einordnen. Offenbar sind mehrere Systeme von Banden vorhanden. Die Banden selbst sind nach Rot abschattiert und teils diffus, teils ließ sich eine einfache Folge scharfer Linien erkennen.

Messungen von Platten vierter Ordnung des 6,5 m-Konkavgitters ergaben als ungefähren Wert für das Trägheitsmoment:

$$I' \approx I'' \approx 12{,}9 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g\ cm^2}.$$

Für ein BCl-Molekül berechnet sich daraus für den Kernabstand

$$r' \approx r'' \approx 1 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}.$$

Herrn Dr. R. de L. Kronig möchten wir auch an dieser Stelle für seine hilfreiche und stets fördernde Mitarbeit herzlich danken.

Groningen, Natuurkundig Laborator. der Rijks-Universiteit, März 1931.

Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.

I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen[1]).

Von **Erich Hückel** in Stuttgart.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1931.)

In nicht gesättigten Ringsystemen spielt die Zahl von sechs nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen eine besondere Rolle, indem sie einen „aromatischen Charakter" der Ringverbindungen bedingt. Es wird zunächst das Verhalten von n solchen Elektronen in einem ebenen Ring C_nH_n nach zwei Näherungsmethoden untersucht. Die „erste Methode" behandelt die Wechselwirkung n solcher Elektronen im Felde der n CH-Gruppen nach dem zuerst von Heitler-London für das H_2-Molekül entwickelten Verfahren, bei welchem in nullter Näherung jedem Atom ein Elektron in einem bestimmten Quantenzustand zugeschrieben wird. Dies Verfahren wird in der von Slater und Bloch für Elektronen in Kristallgittern ausgearbeiteten Form angewendet, wobei zur Auflösung des Säkularproblems die zyklische Symmetrie des Ringes ausgenutzt wird. Infolge dieser Symmetrie zerfällt die Gesamtheit aller Terme in Termsysteme, welche durch eine Zahl $K = 0, 1, \ldots n-1$ charakterisiert werden können. Die Terme sind außerdem noch durch ihre Spiegelungseigenschaften und den Wert s des resultierenden Spins zu charakterisieren. Die „zweite Methode" — von Bloch für die Behandlung von Elektronen in Metallgittern ausgearbeitet — vernachlässigt in erster Näherung die Austauschenergien der Elektronen und bestimmt zuerst im Sinne des Hartreeverfahrens die Quantenzustände eines Elektrons in einem Kraftfeld von der Periodizität des Ringes. Diese Quantenzustände sind durch eine Zahl $k = 0, 1, \ldots n-1$ zu charakterisieren. Für stark gebundene Elektronen lassen sich die zugehörigen Eigenfunktionen durch Linearkombinationen der Eigenfunktionen eines einzelnen Elektrons bei den einzelnen Atomen annähern. Bei der Besetzung der verschiedenen k-Zustände mit n Elektronen ist das Pauliprinzip und der Austauscheffekt der Elektronen zu berücksichtigen. Für jeden dabei entstehenden Term gibt es ein resultierendes $K = \Sigma k$. Die Terme sind außerdem durch ihre Spiegelungseigenschaften und durch s zu charakterisieren. Beide Methoden geben für $n = 3, 4, 5, 6$ denselben Grundterm (bei $n = 4$ ist dies nicht ganz sicher). Die erste Methode ergibt pro Bindung gerechnet für ungerades n eine höhere Energie der n Elektronen als für gerade n. Die zweite Methode läßt erkennen, daß für den Grundzustand bei $n = 6$ eine „abgeschlossene Elektronengruppe" vorliegt. Das gilt auch dann, wenn die Zahl der Elektronen nicht mit der Ringgliedzahl übereinstimmt. (Beispiel etwa $[C_6H_5]^-K^+$). Diese abgeschlossene Elektronengruppe wird mit dem aromatischen Charakter in Zusammenhang gebracht. Heterozyklische

---

[1]) Habilitationsschrift zur Erlangung der venia legendi für theoretische Physik an der Technischen Hochschule Stuttgart.

Ringe wie Pyridin, Pyrrol usw. können als Ringe von gestörter zyklischer Symmetrie angesehen werden. Zum Schluß werden unter vereinfachenden Voraussetzungen die Hydrobenzole nach einem der zweiten Methode analogen Verfahren behandelt. Es ergibt sich qualitativ für die Reihenfolge des Energieinhalts dieser Verbindungen Übereinstimmung mit der Erfahrung.

1. Einleitung und Problemstellung. Die Frage des Bindungszustandes der Kohlenstoffatome im Benzolring konnte bisher auf Grund chemischer Tatsachen nicht einwandfrei beantwortet werden. Über die Frage der räumlichen Anordnung der Atome im Benzol hat die Gesamtheit des chemischen Verhaltens dazu geführt, daß die Kekulésche Hypothese von der Anordnung der C-Atome in einem ebenen regulären Sechseck von den Chemikern heute allgemein angenommen wird. Diese Annahme gründet sich nicht nur darauf, daß dieses Modell die Zahl der Isomeren bei mehrfach substituierten Benzolen richtig wiederzugeben vermag — das würde auch die Ladenburgsche Prismenanordnung tun, bei welcher das Benzol als ein dreiseitiges Prisma angenommen wird —, sondern auch auf das Verhalten bei der Überführung substituierter Benzole in Derivate des gesättigten Cyclohexans[1]).

Aus röntgenographischen Bestimmungen der Kristallstruktur des festen Benzols und seiner Derivate hat sich ergeben, daß im Kristallgitter der Benzolring zwar nicht völlig die Konfiguration eines ebenen regulären Sechseckes besitzt, dieser aber sehr nahe kommt[2]). Der Atomabstand benachbarter C-Atome beträgt dabei 1,42 Å. Neuerdings hat die von Mark und Wierl durchgeführte Untersuchung der Atomanordnung des Benzoldampfes[3]) mit Elektronenwellen ergeben, daß das erhaltene Interferenzbild mit der Annahme ebener Anordnung der C-Atome in einem regulären Sechseck im Einklang ist, wenn der Abstand benachbarter C-Atome zu 1,4 Å angenommen wird. Demgegenüber ließ sich das Interferenzbild des Cyclohexans auf Grund des gewinkelten Modells mit einem Atomabstand von 1,5 Å deuten. Diese räumliche Struktur des Benzols kann also heute wohl als so gut wie sicher angesehen werden.

Die stereochemische Frage nach der räumlichen Anordnung der Atome ist aber nur ein Teil des gesamten Benzolproblems. Das Benzol und über-

---

[1]) Siehe hierüber etwa Meyer Jacobsen, Lehrbuch der organischen Chemie **3**, 55; ferner S. 765.

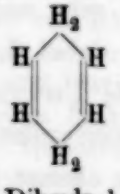
[2]) Das Hexamethylbenzol hat genau ebene Struktur. K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 494, 1929.

[3]) H. Mark u. R. Wierl, Die Naturwissensch. **18**, 778, 1930; R. Wierl, Ann. d. Phys. **8**, 521, 1931.

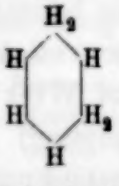
haupt die sogenannten aromatischen Verbindungen zeigen ja bekanntlich gegenüber den sogenannten gesättigten und ungesättigten Kohlenstoffverbindungen ein ganz besonderes Verhalten. Dieses Verhalten läßt sich bis heute eigentlich noch gar nicht verstehen. Vielfach wird auch heute noch die alte Kekulésche Formulierung des Bindungszustandes der C-Atome im Benzolring benutzt, welche unter Festhalten an der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs das Benzol so formuliert, daß im Ring Einfach- und Doppelbindungen abwechseln. Um nicht in Widerspruch mit der Erfahrung betreffs der Zahl der Isomeren bei substitutierten Benzolen zu kommen, ist es dann bekanntlich notwendig, einen schnellen Platzwechsel zwischen den Einfach- und Doppelbindungen anzunehmen (Kekulésche „Oszillationshypothese").

Ein Vorteil dieser Kekuléschen Formulierung des Bindungszustandes des Benzols ist zunächst, daß sie, als auf der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs basierend, sofort erkennen läßt, daß Ringverbindungen vom Typus C_nH_n mit ungerader Ringgliederzahl n, also etwa C_5H_5, nicht als stabile Verbindungen vorkommen können. Ebenso läßt sie ferner voraussehen, daß Hydrierungsprodukte des Benzols mit einer ungeraden Anzahl von H-Atomen nicht möglich sind; ferner, daß wohl ein 1, 2- und 1, 4-Dihydrobenzol, nicht aber ein 1, 3-Dihydrobenzol existieren kann:

1, 2-Dihydrobenzol

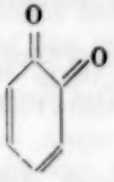


1, 4-Dihydrobenzol



1, 3-Dihydrobenzol nicht existenzfähig, da mit vierwertigem C nicht zu formulieren.

Entsprechendes gilt für die Chinone:



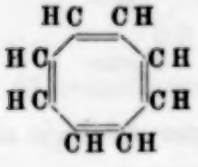
o-Chinon

p-Chinon

m-Chinon nicht existenzfähig, da mit vierwertigem C nicht zu formulieren.

Andererseits leistet die Kekulésche Formulierung im Grunde nicht mehr als eine solche Abzählung der Valenzen. Das wird aus folgendem ersichtlich: Entsprechend dem Benzol lassen sich als Ringverbindungen mit abwechselnden Doppel- und Einfachbindungen formulieren:

C_4H_4, Cyclobutadien,



C_8H_8, Cyclooktotetraen.

(weiter $C_{10}H_{10}$ usw.). Von diesen konnte das Cyclobutadien bisher trotz großer Bemühungen (Willstätter) überhaupt noch nicht hergestellt werden. Es ist daher wohl anzunehmen, daß es keine stabile Verbindung darstellt. Die Synthese des Cyclooktotetraens hingegen ist Willstätter und Waser[1]) gelungen. Es zeigte sich aber, daß diese Verbindung in ihrem chemischen Verhalten durchaus verschieden vom Benzol ist und keinerlei aromatischen Charakter besitzt. Sie ist vielmehr in ihrem Verhalten durchaus den ungesättigten Verbindungen ähnlich.

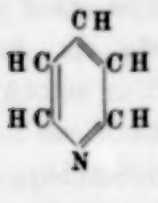
Das besondere Verhalten des Benzols (und der sonstigen „aromatischen" Verbindungen), seine Stabilität und sein im Gegensatz zu sonstigen Verbindungen mit Doppelbindungen „aromatischer" Charakter kann also auch dann nicht mit Hilfe der Kekuléschen Formulierung ausgedrückt werden, wenn man (mit Thiele) die Kekulésche Formulierung durch die Zusatzhypothese ergänzt, daß das Abwechseln von Doppel- und Einfachbindung im Ring für das aromatische Verhalten maßgebend sein soll. Denn damit steht das Verhalten des Cyclooktotetraens im Widerspruch.

Es hat also zunächst den Anschein, als ob für das besondere Verhalten des Benzolringes gerade die Zahl 6 der C-Atome wesentlich ist. Diese ausgezeichnete Zahl 6 spielt nun, worauf zuerst Bamberger[2]) aufmerksam machte, im allgemeineren Sinne nicht nur im Benzol (und anderen carbozyklischen Verbindungen), sondern auch in heterozyklischen Ringverbindungen (wobei die Zahl der Ringatome nicht 6 zu sein braucht) eine ausgezeichnete Rolle.

---

[1]) R. Willstätter u. E. Waser, Ber. d. D. Chem. Ges. **44**, 3423, 1911.
[2]) E. Bamberger, Liebigs Ann. **257**, 47, 1890; **273**, 373, 1893.

Zunächst seien einige Fälle angeführt, welche in enger Analogie zum Benzolring stehen, wobei wir die Verbindungen wie üblich mit Doppelbindungen formulieren[1]):



Pyridin

Pyrrol

Furan

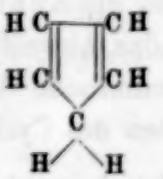
Thiophen

Von diesen steht das Pyridin in direkter Analogie zum Benzol. Es ist nur eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt.

Die drei übrigen angeführten Verbindungen mit ihren fünf Ringatomen hingegen scheinen auf den ersten Blick mit der Zahl 6 nichts zu tun zu haben. Von ihnen verhält sich insbesondere das Thiophen dem Benzol sehr ähnlich; die für aromatische Verbindungen charakteristischen Substitutionsreaktionen treten bei ihm allerdings meist etwas leichter ein als beim Benzol.

Beim Furan und Pyrrol ist die Analogie zum Benzol geringer. Diese Verbindungen sind z. B. im Gegensatz zum Benzol unter dem Einfluß von Säuren leicht veränderlich und polymerisieren sich leicht. Dagegen verläuft bei ihnen die katalytische Hydrierung langsam wie beim Benzol, und sie zeigen eine Reihe von für die aromatischen Verbindungen charakteristischen Substitutionsreaktionen.

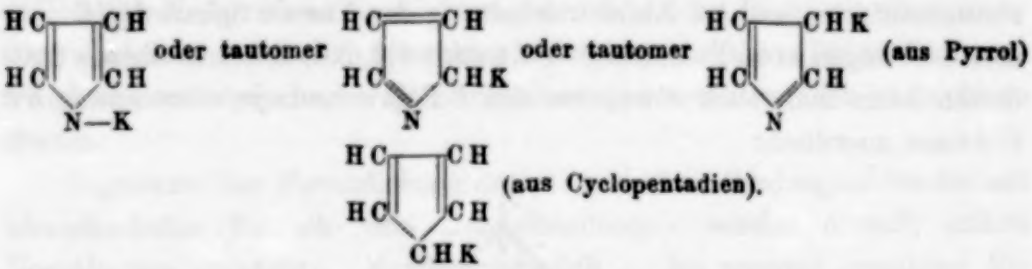
Eine weitere Verbindung, die in diesem Zusammenhang anzuführen ist, ist das Cyclopentadien:



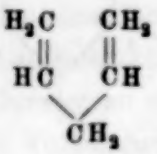
Dieses zeigt in keiner Hinsicht aromatischen Charakter. Es verhält sich vielmehr ähnlich wie konjugierte Systeme (d. h. Systeme, bei welchen zwei Doppelbindungen durch eine Einfachbindung getrennt sind) mit offener Kette. Wie das Pyrrol ist das Cyclopentadien polymerisationsfähig. Eine weitere Analogie zwischen diesen beiden Verbindungen besteht insofern, als sie beide imstande sind, durch direkte Substitution von Wasserstoff

[1]) Eine ausführlichere Diskussion siehe in W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. I, Kapitel 9, S. 333; insbesondere Abschnitt 7, S. 360ff.

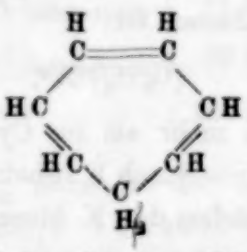
Metall zu binden. Bei Formulierung mit Doppelbindungen sind die Formeln der Metallverbindungen:



Demgegenüber ist es bemerkenswert, daß das Pentadien:



keine solche Metallverbindungen liefert. Hieraus würde man schließen, daß die konjugierte Doppelbindung im Ring für die Fähigkeit, Wasserstoff durch Metall zu substituieren, verantwortlich zu machen sei. Hiernach sollte man also erwarten, daß auch das Cycloheptatrien:

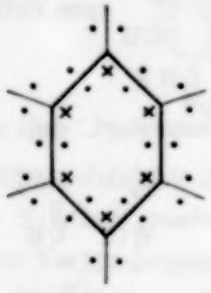


solche Metallverbindungen liefern könne. Diese Erwartung trifft indessen *nicht* zu.

Die Bedeutung der Zahl 6, welche zuerst von Bamberger vermutet wurde, läßt sich erkennen, wenn man die Zahl der für die Bindungen in den Ringen zur Verfügung stehenden Elektronen betrachtet.

Beim Benzol bringt jedes C-Atom (abgesehen von den zwei in den *K*-Schalen untergebrachten Elektronen) 4 Elektronen, und jedes H-Atom 1 Elektron in den Ring mit. Insgesamt enthält der Ring also (abgesehen von den *K*-Elektronen) 30 Elektronen, welche die Bindungen der Ringatome untereinander und der H-Atome an den Ring vermitteln können. Im Sinne der üblichen Vorstellung, daß eine einfache Bindung durch zwei Elektronen vermittelt wird, werden hiervon zur Herstellung der 6 C—H-Bindungen 12 Elektronen verbraucht. Für die Bindungen des Ringes bleiben also $30 - 12 = 18$ Elektronen übrig. Stellt man weiter zunächst 6 Einfachbindungen zwischen den 6 C-Atomen her, so bleiben noch

6 Elektronen übrig, die sich nicht in Einfachbindungen unterbringen lassen. Man kann sie in der Kekuléschen Formulierung paarweise zu drei Bindungen zusammenfassen und bei Aufrechterhaltung der Vierwertigkeit des C diese drei Bindungen etwa zwischen den Atomen 1,2, 3,4, 5,6 schreiben. Statt dessen kann man auch etwa von den 6 Elektronen je eines einem der C-Atome zuordnen:



Im Cyclopentadien sind $26 - 12 - 10 = 4$ Elektronen, welche sich nicht paarweise in Einfachbindungen unterbringen lassen. Mit diesen 4 Elektronen können gerade die zwei zusätzlichen Bindungen der beiden Doppelbindungen formuliert werden. Im Cyclopentadienkalium hingegen, das wohl heteropolar aufzufassen ist:

$$[C_5H_5]^-K^+,$$

sind dann zwei Elektronen mehr als im Cyclopentadien, nämlich eines, welches vorher zur Bindung des durch K substituierten H-Atoms verbraucht wurde, und ein weiteres, welches das K-Atom abgegeben hat. Mithin enthält das $[C_5H_5]^-$-Ion außer den paarweise in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen gerade noch 6 — wie das Benzol. Es läßt sich aber, wohlgemerkt, dieses Ion nicht mehr mit Einfach- und Doppelbindungen formulieren. Das ist wohl der Grund dafür, daß es nicht üblich ist, das Cyclopentadienkalium als Ionenverbindung zu schreiben. Auch läßt sich hier nicht mehr, wie beim Benzol, jedem C-Atom ein zusätzliches Elektron zuerteilen.

Beim Pyrrol stehen von vornherein noch zwei der Außenelektronen des Stickstoffs zur Verfügung, so daß auch hier 6 nicht in Einfachbindungen unterzubringende Elektronen im Ring vorhanden sind. Entsprechendes gilt für das Furan und das Thiophen.

Demgegenüber würde in einem hypothetischen Ion $[C_7H_7]^-$, das sich vom Cycloheptatrien ableiten würde, die Zahl der nicht in Einfachbindungen paarweise unterzubringenden Elektronen (wie beim Cyclooktotetraen) 8 betragen.

Die Formulierung der Ringe mit Einfach- und Doppelbindungen [auch wenn man diese im Sinne der Oszillationshypothese als „fließend" annimmt[1])] vermag diese Auszeichnung der Zahl 6 im Ring, die einen mehr oder weniger aromatischen Charakter bedingt bzw. offenbar für die Existenzfähigkeit der besprochenen Metallverbindungen verantwortlich ist, nicht zu deuten.

Zugunsten der Formulierung des aromatischen Bindungszustandes mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen werden öfters[2]) andere Verhältnisse angeführt. Es liegt nämlich — bei passend gewählter Berechnungsweise — die Energie einer aromatischen C—C-Bindung ungefähr in der Mitte zwischen den Energien einer Einfach- und einer Doppelbindung, und Entsprechendes gilt von den Refraktionsäquivalenten, wie man dies nach der Kekuléschen Formulierung zu erwarten hat. Unter Aufteilung des Gesamtenergieinhaltes einer Verbindung auf die einzelnen in ihr enthaltenen Bindungen haben Grimm und Wolff[3]) in bekannter Weise für die Bindungskonstanten der verschiedenen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen folgende Werte (Mittelwerte) berechnet:

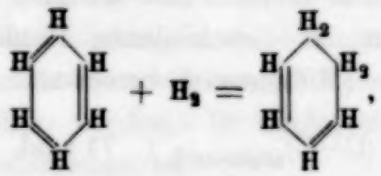
$$(C—C)_{\text{aliphatisch}} : 71 \text{ kcal.}$$
$$(C—C)_{\text{aromatisch}} : 96 \text{ kcal.}$$
$$(C=C) : 125 \text{ kcal.},$$

so daß also $(C—C)_{\text{aromatisch}}$ nahe in der Mitte zwischen (C=C) und $(C—C)_{\text{aliphat.}}$ liegt: $(71 + 125)/2 = 98$ statt 96. Indessen ist einmal zu bemerken, daß die Werte für die C=C-Bindung in offener Kette für isolierte und konjugierte Doppelbindungen verschieden sind, und zwar in dem Sinne, daß einer konjugierten Doppelbindung ein geringerer Energieinhalt (größere „Bindungskonstante") zukommt als einer isolierten. Und ferner ist zu beachten, daß eine Aufteilung der Gesamtenergie in Bindungsenergien nicht ohne gewisse Willkür vorgenommen werden kann. Bei der Bestimmung der den einzelnen Bindungen zugeschriebenen Energieanteile in offener Kette besteht bei der benutzten Rechnungsweise die Willkür darin, daß man den Energieanteil der C—H-Bindung als unveränderlich ansieht. Demgegenüber ist der angegebene Wert für die aromatische C—C-Bindung durch Elimination des Wertes für die C—H-Bindung (der

[1]) M. Knorr, Liebigs Ann. **279**, 207, 1894.
[2]) Z. B.: A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 881. Leipzig 1930.
[3]) H. G. Grimm u. H. Wolff in Geiger-Scheels Handb. d. Phys., Bd. XXIV, S. 536, 1926.

sich zu 101 kcal ergibt statt 92 für die C—H-Bindung in aliphatischen Verbindungen) aus verschiedenen aromatischen Verbindungen (etwa Benzol und Naphthalin) errechnet. Hiernach wäre es also ebenso berechtigt, den Vergleich zwischen $(C—C)_{aromat.}$ einerseits und $(C—C)_{aliphat.}$ und (C=C) andererseits so durchzuführen, daß man auch den Energieanteil der $(C—C)_{aromat.}$-Bindung aus dem Energieinhalt des Benzols unter der Annahme berechnet, daß der C—H-Bindung hier derselbe Energieanteil wie in offener Kette zukomme. Bei dieser Berechnungsweise aber findet man für die $(C—C)_{aromat.}$-Bindung 105 kcal[1]).

Dafür, daß die Werte der Bindungskonstanten keinen Schluß zugunsten der Kekuléschen Formulierung der Benzolbindungen erlauben, sprechen ferner folgende Tatsachen. Bei der Hydrierung des Benzols zum 1, 2-Dihydrobenzol, wobei nach der Kekuléschen Formulierung eine Doppelbindung verschwindet:



wird eine Hydrierungswärme von etwa 4,5 kcal frei[2]) (dieser Wert ist aber recht unsicher):

$$C_6H_6 + H_2 = 1,2\text{-}C_6H_8 + 4,5 \text{ kcal}.$$

---

[1]) Nämlich: Bildungswärme des Benzols aus den Atomen: 1184 kcal. Bindungsenergie der C—H-Bindung in aliphatischen Verbindungen: 92 kcal. Hieraus Bindungsenergie der aromatischen (C—C)-Bindung:

$$\frac{1184 - 6 \cdot 92}{6} = 105 \text{ kcal}.$$

Es mag bemerkt werden, daß beispielsweise die Bindungskonstanten der C—H-Bindungen in keinem Falle direkt mit den Abtrennungsarbeiten eines H-Atoms aus dem Molekül verglichen werden können, wie sie sich aus spektroskopischen Daten ermitteln lassen. Ellis (Phys. Rev. **32**, 324, 1928) fand hierfür die Werte 117 kcal in Benzol, 97 kcal in Hexan usw. Daß ein solcher Vergleich nicht gestattet ist, zeigt folgende Überlegung. Bestimmt man beispielsweise beim Methan CH_4 die Bindungskonstante der C—H-Bindung, so schreibt man jeder C—H-Bindung den vierten Teil des Gesamtenergieinhalts des Moleküls zu. Bestimmt man indessen die Abtrennungsarbeit eines H-Atoms aus dem Methan aus spektroskopischen Daten, so wird diese keineswegs den vierten Teil des Gesamtenergieinhalts angeben, denn die Abtrennung der drei weiteren H-Atome wird jedesmal eine andere Abtrennungsarbeit erfordern.

[2]) Diese und die folgenden thermochemischen Daten: F. Stohmann, Journ. f. prakt. Chem. (2) **41**, 13, 538, 1890; **45**, 475, 1892; **48**, 447, 1893; W. A. Roth, Liebigs Ann. **407**, 145, 1915.

Bei der weiteren Hydrierung zum Tetrahydrobenzol beträgt die Hydrierungswärme 18,5 kcal und bei der letzten Hydrierungsstufe zum Hexahydrobenzol (Cyclohexan) 23,5 kcal:

$$1,2\text{-}C_6H_8 + H_2 = C_6H_{10} + 18{,}5\ \text{kcal}.$$
$$C_6H_{10} + H_2 = C_6H_{12} + 23{,}5\ \text{kcal}^1).$$

Es unterscheiden sich also die Hydrierungswärmen der einzelnen „Doppelbindungen" bei stufenweiser Hydrierung ganz erheblich, und zwar nimmt die Hydrierungswärme mit steigendem Wasserstoffgehalt der zu hydrierenden Verbindung stark zu. Ferner unterscheidet sich auch die mittlere Hydrierungswärme einer „Doppelbindung" im Benzol ganz erheblich von der Hydrierungswärme einer Doppelbindung in offener Kette. So ergibt die Hydrierung des dem Benzol isomeren Hexylens nach der Gleichung:

$$CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—CH_3 + H_2$$
$$= CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 + 30{,}4\ \text{kcal}$$

eine Hydrierungswärme von 30,4 kcal, während die mittlere Hydrierungswärme einer „Benzoldoppelbindung" nur 15,5 kcal beträgt. $(4{,}5 + 18{,}5 + 23{,}5)/3 = 15{,}5$.

Ebensowenig wie aus den Werten der Bindungskonstanten kann man aus der nahen Übereinstimmung der Refraktionsäquivalente der normalen Doppelbindung und der „Benzoldoppelbindung" auf die Richtigkeit der Kekuléschen Formulierung schließen, um so mehr als die Dispersion in beiden Fällen voneinander abweicht.

In der vorliegenden Arbeit soll nun einmal versucht werden, den besonderen Bindungszustand des Benzols im Vergleich mit den Bindungszuständen anderer nicht gesättigter Ringsysteme quantentheoretisch zu behandeln und so insbesondere auch zu einem theoretischen Verständnis des aromatischen Charakters von Ringsystemen zu gelangen, welche 6 nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringende Elektronen enthalten. Es wird sich dabei zeigen, daß im gewissen Sinne die Zahl 6 solcher Elektronen in einem Ring eine „abgeschlossene Elektronengruppe" bildet, während die Zahlen 4 und 8 keine solche abgeschlossene Gruppe liefern.

Dieses Ergebnis allein wäre aber nicht völlig befriedigend, wenn dieses quantentheoretische „Modell" nicht noch imstande wäre, Eigenschaften des Benzolringes zu deuten, die bisher lediglich aus dem experimentellen Verhalten des Benzols bekannt sind.

---

[1]) Die gleichen Hydrierungswärmen gelten für alkylierte Benzole, dagegen nicht für Phenol.

Es handelt sich hierbei um das Verhalten des Benzols bei mehrfachen Substitutionen. Ein an einer Stelle 1 befindlicher Substituent lenkt je nach seiner Natur einen zweiten Substituenten entweder in ortho- und para-, oder in meta-Stellung. Die hierfür geltenden Regeln hat zuerst Vorländer[1]) durch seine sogenannte „Theorie der elektrischen Gegensätze" verständlich zu machen versucht. Eine ähnliche Theorie für dieses Verhalten, nur in allgemeinerer Form, haben Lapworth[2]), Kermack und Robinson[3]) aufgestellt; sie wurde von ihnen die „Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten" genannt. Auf diese Theorien und ihre quantentheoretische Behandlung soll aber erst in einer zweiten Abhandlung eingegangen werden. Hier sei nur so viel gesagt, daß auf Grund der in der vorliegenden Abhandlung behandelten Elektronenkonfiguration des Benzols eine quantentheoretische Deutung dieser auf heuristischem Wege aus chemischen Tatsachen gewonnenen Vorstellungen gegeben werden kann, und daß es weiter sogar scheint, als ob gleichzeitig gewisse Schwierigkeiten und Unstimmigkeiten in den bisherigen Vorstellungen durch die quantentheoretische Behandlung sich beheben lassen.

2. Allgemeines über die quantentheoretischen Methoden zur Behandlung eines nicht gesättigten Ringsystems. Bei der Behandlung so komplizierter Moleküle, wie es das Benzol ist, das 6 C-Atome, 6 H-Atome und 42 Elektronen enthält, wäre es eine außerordentlich komplizierte und praktisch wohl undurchführbare Aufgabe, das ganze Molekül quantentheoretisch gewissermaßen vollständig aus seinen Bestandteilen aufzubauen. Es erscheint daher notwendig, von vornherein von gewissen Annahmen über die Form und den Zusammenhalt des Benzolmoleküls auszugehen, welche auf Grund chemischer und physikalischer Tatsachen nahegelegt werden bzw. als gesichert angesehen werden können. Auf Grund solcher Voraussetzungen läßt sich dann eine ins einzelne gehende quantentheoretische Behandlung durchführen. Führt diese zu Folgerungen, welche eine möglichst weit ins einzelne gehende Bestätigung und Deutung experimentell bekannter Tatsachen bedeuten, so wird man darin nachträglich die für die Rechnung zugrunde gelegten Voraussetzungen als bestätigt ansehen können — soweit die Resultate von ihnen abhängig sind.

Wir gehen zunächst von der Annahme aus, daß in einem Ringsystem der Formel C_nH_n die C-Atome in einem ebenen regulären n-Eck angeordnet

---

[1]) D. Vorländer, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 1646, 1904; **52**, 263, 1919; **58**, 118, 1928.

[2]) A. Lapworth, Journ. Chem. Soc. London **121**, 427, 1922.

[3]) W. O. Kermack u. R. Robinson, ebenda **121**, 427, 1922.

seien und die H-Atome in einem zu diesem konzentrischen regulären n-Eck, derart, daß die Verbindungslinie zwischen einem C-Atom und dem an diese gebundenen H-Atom durch die Mitte der n-Ecke geht. Dann wird auf Grund der chemischen Tatsachen zunächst die Annahme nahegelegt, daß im Mittel in der Umgebung jedes der C-Atome sich 7 Elektronen befinden; denn jedes C-Atom bringt 6 Elektronen und jedes H-Atom 1 Elektron in die Verbindung, so daß die Gesamtzahl der Elektronen $6n + n = 7n$ beträgt. Die chemische Tatsache der Gleichwertigkeit aller 6 C-Atome bzw. H-Atome untereinander läßt auf die Gleichwertigkeit der 6 Ringstellen in bezug auf die mittlere Ladungsverteilung schließen.

Im Sinne der üblichen Auffassung der Valenz wird man diese Elektronenverteilung zunächst in folgender Weise deuten. Jedes C-Atom besitzt 2 Elektronen in der K-Schale; diese Elektronen beteiligen sich nicht an den chemischen Bindungen. Von den 5 im Mittel auf die Nachbarschaft eines C-Atoms entfallenden Elektronen werden zwei zur Herstellung der Valenzbindung mit dem an dieses C-Atom gebundenen H-Atom verbraucht, und je eines zur Herstellung der Valenzbindungen mit den beiden benachbarten C-Atomen. Es bleibt dann pro C-Atom ein einzelnes Elektron übrig, welches nicht in durch Elektronenpaare besorgten Valenzen untergebracht werden kann, wenn man an der Gleichberechtigung der n C-Atome festhält.

Das Verhalten dieser n, nicht in lokalisierten, durch Elektronenpaare besorgten Valenzen unterzubringenden Elektronen sehen wir als wesentlich für den Bindungszustand des Ringes an.

Wenn die Wechselwirkung zwischen den Kraftfeldern benachbarter Ringatome und den zu ihnen gehörenden Elektronen dieser Art weggedacht wird, so nehmen wir — mit einer sogleich folgenden Begründung — an, daß der zu einem solchen Elektron gehörige Quantenzustand durch eine Eigenfunktion charakterisiert ist, welche eine Knotenebene in der Ringebene hat.

Diese Vorstellung läßt sich folgendermaßen begründen. Wir denken uns die Ladung eines bestimmten C-Atoms verstärkt, so daß die 9 mit ihm benachbarten Elektronen sich in großer Nähe dieses C-Atoms befinden und die Einwirkung der 8 Nachbaratome als Störung des mit hoher Ladung versehenen und von 9 Elektronen umgebenen C-Atoms angesehen werden kann.

Wir rechnen dann also zu dem bestimmten C-Atom außer den zwei Elektronen in dessen K-Schale die zwei Elektronen der C—H-Bindung, ferner die vier Elektronen der beiden Einfachbindungen mit den beiden

benachbarten C-Atomen, und schließlich das Elektron, das nicht an den drei Einfachbindungen beteiligt ist. Wir zählen also die Elektronenzustände dadurch ab, daß wir untersuchen, aus welchen Zuständen dieses bestimmten C-Atoms sie hervorgebracht werden können. Mit derselben Berechtigung kann man sie natürlich — da in Wirklichkeit nicht ein bestimmtes C-Atom durch eine erhöhte Ladung ausgezeichnet ist — von einem der Nachbar-C-Atome aus abzählen. Die hier bevorzugte Zählweise würde beispielsweise beim N_2-Molekül bedeuten, daß ich bei der Abzählung der besetzten Elektronenzustände entweder vom ersten oder vom zweiten N-Atom ausgehen kann und dabei jedesmal dessen L-Schale voll besetzt finde. Trotzdem gibt es natürlich noch weitere aus den Zuständen der L-Schalen hervorgegangene Elektronenzustände, welche infolge des Austauscheffektes entstehen, aber diese liegen energetisch höher und führen nicht zur Bindung. Ebenso nehmen wir in unserem Falle an, daß die durch die Abzählung der Zustände bei einem C-Atom erhaltenen Zustände allein in Betracht kommen und die sonst noch durch Austausch entstehenden als energetisch bedeutend höher liegend nicht besetzt werden. Wenn auch diese Annahme hier nicht wirklich bewiesen ist, so führt doch nur sie zur Übereinstimmung mit der Valenzvorstellung; daher dürften ihrer Zugrundelegung keine Bedenken entgegenstehen.

Die Störung bei dem bestimmten C-Atom hat dann auf Grund unserer Annahme über die Anordnung der Ringatome folgende Symmetrie. Sie ist symmetrisch in bezug auf zwei Spiegelungen S_h und S_v, von denen die erste (S_h) sich auf die (horizontal gedachte) Ebene h des Ringes und die zweite (S_v) auf die zur Ebene des Ringes senkrechte (vertikale) Ebene v bezieht, welche durch das C-Atom und das an diese gebundene H-Atom und damit auch durch die Mitte des Ringes geht. Außerdem ist sie symmetrisch in bezug auf eine Drehung um π (Umklappung) um die Achse durch das C-Atom, H-Atom und die Mitte des Ringes.

Wir denken uns nun die 9 Elektronen der Reihe nach dem aufgeladenen C-Kern hinzugefügt und betrachten den Einfluß der Störung auf die ohne die Störung vorhandenen Elektronenzustände.

Der tiefste Zustand ohne die Störung ist der 1 s-Zustand. Er spaltet infolge der Störung nicht auf. Auf Grund des Pauliprinzips sind in ihm 2 Elektronen unterzubringen. Der nächsthöhere Zustand ist der 2 s-Zustand. Er spaltet ebenfalls nicht auf und wird von zwei weiteren Elektronen besetzt; wir nennen den gestörten Zustand $[s]$. Der nächsthöhere $2p$-Zustand des ungestörten Atoms spaltet im Felde von der Symmetrie der Störung in 3 Zustände auf. Von diesen hat einer eine Knotenebene in der

Ebene v, d. h. seine Eigenfunktion ist ungerade in bezug auf diese Ebene ($[p]_v$-Zustand). Ein weiterer Zustand hat eine Knotenebene in der Ebene h, hat also eine in bezug auf diese Ebene ungerade Eigenfunktion ($[p]_h$-Zustand). Der dritte Zustand hat eine Knotenfläche, welche die beiden Ebenen v und h senkrecht durchschneidet, seine Eigenfunktion ist gerade in bezug auf diese beiden Ebenen ($[p]$-Zustand).

Lassen wir nun die Ladung des C-Atoms wieder kleiner werden und seine wirkliche Ladung annehmen, so werden die zu den drei Zuständen gehörigen Eigenfunktionen sich zwar ändern, aber ihre Symmetrien werden erhalten bleiben. Dann ist aber zu erwarten, daß von den drei aus dem 2 p-Zustand hervorgegangenen Zuständen der $[p]$-Zustand am tiefsten liegt, denn seine Knotenfläche geht durch keinen Atomkern. Der nächsthöhere wird der $[p]_v$-Zustand sein, denn seine Knotenebene enthält zwei Atomkerne, während die Knotenebene des der Eigenfunktion des $[p]_h$-Zustandes drei Atomkerne enthält, so daß dieses der energetisch höchste Zustand sein wird.

Wenn die Wechselwirkung zwischen den Elektronen klein ist gegenüber der Störung durch die Nachbaratome, so wären also die Zustände durch die Elektronen folgendermaßen zu besetzen (dabei lassen wir die beiden 1 s-Zustände fort):

$$[s]^2,\ [p]^2,\ [p]_v^2,\ [p]_h.$$

Die gesamte Eigenfunktion ist dann in drei Elektronenpaaren symmetrisch und es bleibt ein einzelnes Elektron übrig, dessen Eigenfunktion einen Knoten in der Ebene des Ringes hat.

Es ist möglich, daß die Wechselwirkung zwischen den Elektronen die angegebene Termordnung stört und statt der soeben angegebenen Besetzung eine der folgenden den energetisch tiefsten Zustand darstellt:

$$[s]^2,\ [p]^2,\ [p]_h^2,\ [p]_v$$

oder $$[s]^2,\ [p]_v^2,\ [p]_h^2,\ [p]$$

oder $$[p]^2,\ [p]_v^2,\ [p]_h^2,\ [s].$$

Charakteristisch für alle diese möglichen Anordnungen ist aber jedenfalls, daß drei Elektronenpaare symmetrisch verknüpft sind — hierin ist das Charakteristikum dreier einfacher Bindungen zu sehen — und daß ein einzelnes Elektron übrigbleibt, das sich nicht symmetrisch verknüpfen läßt, und dessen Eigenfunktion eine neue Symmetrie aufweist. Es ist dann möglich, daß dieses Elektron in einem $[s]$-, $[p]$-, $[p]_v$- oder $[p]_h$-Zustand ist.

Für die folgende Behandlung werden wir voraussetzen, daß dieses Elektron in einem $[p]_h$-Zustand sei. Diese Voraussetzung wird einmal nahegelegt durch die ebene Anordnung des Benzolringes. Hat man es mit $[p]_h$-Elektronen zu tun, so kann die Stabilisierung der ebenen Anordnung auf Grund der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der Ladungswolke der $[p]_h$-Elektronen und den Ladungswolken der Einfachbindungen in ähnlicher Weise plausibel gemacht werden, wie dies an anderer Stelle für die Stabilität der Doppelbindung gegen Verdrehung ausgeführt wurde[1]). Daß $[p]_v$-Elektronen nicht in Betracht kommen können, werden wir später aus dem Verhalten von Fünfringen mit 6 nicht paarweise symmetrisch zu verknüpfenden Elektronen heuristisch begründen.

Im ganzen Ring sind nun n solcher $[p]_h$-Elektronen vorhanden. Von diesen kann man aber nicht jedem C-Atom ein bestimmtes zuschreiben, man hat vielmehr das Verhalten dieser n Elektronen im Felde des mit paarweise symmetrisch verknüpften Elektronen aufgebauten „Ringgerüstes" zu untersuchen. Für diese Untersuchung ist man auf Näherungsverfahren, d. h. auf Störungsrechnung angewiesen.

Die Anlage des zu wählenden Näherungsverfahrens hat sich nach den vorliegenden Verhältnissen, d. h. nach der Stärke der Überlagerung der Potentialfelder benachbarter Atome und derjenigen der Elektronenwechselwirkung zu richten.

Man hat einmal eine Methode, mit welcher versucht wird, diesen beiden Dingen gleichzeitig Rechnung zu tragen. Sie geht davon aus, daß man in nullter Näherung sich je ein Elektron in einem bestimmten Quantenzustand an je ein Atom gebunden denkt und dann den sogenannten Austausch berücksichtigt. Diese Methode wurde zuerst von Heitler und London[2]) für den Fall der Wechselwirkung zwischen zwei Wasserstoffatomen ausgearbeitet. Für den Fall einer großen Anzahl von Atomen wurde sie von Heisenberg[3]) unter Verwendung gruppentheoretischer Methoden zur Erklärung des Ferromagnetismus durch den Elektronenaustausch angewendet. Slater[4]) hat dann ein zweckmäßiges und elegantes Verfahren

[1]) E. Hückel, ZS. f. Phys. **60**, 423, 1930. Wie dort diskutiert ist, wäre es an sich auch möglich, daß nicht der $[p]_h$-Zustand, sondern der $[p]_v$-Zustand für die Stabilisierung verantwortlich gemacht wird. (Der dortigen Bezeichnung $[\pi]_u$ entspricht hier $[p]_h$, und $[\pi]_g$ entspricht $[p]_v$.)

[2]) W. Heitler u. F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

[3]) W. Heisenberg, ebenda **49**, 619, 1928.

[4]) J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929; Slater hat sein Verfahren zuerst zur Behandlung der Wechselwirkung mehrerer Elektronen in *einem* Atom entwickelt und es später (ebenda **35**, 511, 1930) zur Behandlung der Wechselwirkung von Elektronen im Metallgitter benutzt.

entwickelt, welches unter Vermeidung der Gruppentheorie die Behandlung der Wechselwirkung zwischen einer großen Anzahl von Atomen ermöglicht. Dieses Verfahren wurde weiter von Bloch[1]) an Stelle des Heisenbergschen gruppentheoretischen Verfahrens für die Theorie des Ferromagnetismus angewendet. Wir werden dieses Verfahren im folgenden als „erste Methode" bezeichnen. Es kann für unser Problem direkt in der von Bloch entwickelten Form benutzt werden.

Als zweites Näherungsverfahren kommt eine Methode in Betracht, welche von Bloch[2]) für die Behandlung des Verhaltens von Elektronen in Kristallgittern angewendet wurde. Bei diesem Verfahren wird zunächst die Austauschwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt und jedes Elektron für sich in einem Kraftfeld von der Periodizität des Gitters betrachtet. Die Eigenfunktionen eines solchen Elektrons enthalten dann die Periodizität des Gitters. Der Wechselwirkung (unter Vernachlässigung des Austausches) ist im Sinne des von Hartree für Atome entwickelten Näherungsverfahrens[3]) insofern Rechnung getragen, als das periodische Kraftfeld, in welchem das Verhalten eines einzelnen Elektrons untersucht wird, als von den Kernen und allen übrigen Elektronen herrührend anzusehen ist. Der Austauschwirkung der Elektronen kann dann nachträglich Rechnung getragen werden. Diese Methode wollen wir als *„zweite Methode"* bezeichnen.

Es wird hier also die Austauschwirkung der Elektronen als klein gegenüber dem Einfluß der Übereinanderlagerung der Potentialfelder benachbarter Atome angesehen. Es entspricht deshalb die erste Methode ceteris paribus mehr dem Verhalten für größere, die zweite mehr dem für kleinere Abstände.

Dieses Blochsche Verfahren kann noch spezialisiert werden für den Grenzfall, daß die Elektronen sehr fest an die Atome gebunden sind[2]), d. h. daß die Potentialschwelle, welche die Potentialmulden benachbarter Atome trennt, hoch ist. Es lassen sich dann die Eigenfunktionen eines Elektrons durch Linearkombinationen der Eigenfunktionen des Elektrons bei getrennten Atomen annähern.

Da man von vornherein nicht weiß, ob die erste oder die zweite Methode den von uns zu behandelnden Fällen besser entspricht, so ist es notwendig,

---

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **61**, 206, 1930.

[2]) F. Bloch, ebenda **52**, 555, 1928; Grenzfall stark gebundener Elektronen ebenda S. 561.

[3]) D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 426, 1928; J. A. Gaunt, ebenda S. 326.

unser Problem nach beiden Methoden durchzurechnen, die Resultate beider Methoden miteinander zu vergleichen und zu prüfen, welche der Methoden zu Resultaten führt, die am besten mit dem beobachteten Verhalten im Einklang sind. Um das Resultat in dieser Hinsicht vorwegzunehmen, wird sich zeigen, daß die zweite Methode dem wirklichen Verhalten besser angepaßt ist als die erste. Sie läßt sowohl — im Gegensatz zur ersten Methode — die besondere Bedeutung der Elektronenzahl 6 erkennen, indem sich für diese Zahl eine Art abgeschlossener Elektronengruppe im Ring ergibt (in gewisser Analogie zu den abgeschlossenen Elektronenschalen in Atomen), als auch liefert sie — wieder im Gegensatz zur ersten Methode — bei Störungen der Symmetrie des Benzolmoleküls durch Substitutionen Änderungen der Ladungsverteilung im Benzolmolekül, welche mit den aus der sogenannten Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten gefolgerten Änderungen im Einklang sind. (Unter Abweichungen von dem einfachen Schema des Alternierens, die, wie es scheint, mit den experimentellen Erfahrungen im Einklang sind.)

Es muß noch bemerkt werden, daß in Fällen, wo die Zahl der nicht in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen nicht mit der Zahl der Ringatome übereinstimmt (z. B. beim Pyrrol, Cyclopentadienkalium usw.), die erste Methode in der besprochenen Form überhaupt nicht angewendet werden kann, da sie davon ausgeht, in nullter Näherung jedem der Ringatome ein Elektron zuzuschreiben. Die zweite Methode hingegen liefert ohne weiteres auch in diesen Fällen gerade für sechs Elektronen eine abgeschlossene Elektronengruppe.

Trotz dieser Resultate ist es notwendig, auch die erste Methode eingehend durchzuführen, um sich zu vergewissern, wie weit ihre Resultate mit denen der zweiten übereinstimmen und worin sie davon abweichen.

Wir beginnen deshalb mit der Diskussion der ersten Methode für den allgemeinen Fall eines n-Ringes mit n nicht in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen. Die Durchrechnung der einzelnen Fälle (wobei wir uns auf $n = 3, 4, 5, 6$ beschränken) wird im Anhang gegeben.

3. Die erste Methode für den allgemeinen Fall des n-Ringes mit $N = n$ nicht in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen. Damit diese Methode, in welcher in nullter Näherung jedem Atom ein Elektron im gleichen Quantenzustand (also nach unserer Annahme im $[p]_h$-Zustand) zugeschrieben wird, anwendbar ist, muß, wie erwähnt, die Zahl N der nicht in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen mit der Zahl der Ringatome n übereinstimmen: $N = n$.

Es sei $V_f(x_i)$ das Potential des i-ten $[p]_h$-Elektrons im Felde des f-ten Atoms in Abhängigkeit von den Raumkoordinaten des i-ten Elektrons, für welche wir der Kürze halber nur x_i schreiben. Ferner sei V_{fg} das Potential des g-Atoms im Felde des f-ten (und umgekehrt). Werden die Koordinaten auf die Kerne verschiedener Ringatome $1, 2, \ldots, f, \ldots, n$ bezogen, so ist $V_f(x)$ für alle f dieselbe Funktion. V_{fg} hängt nur vom Absolutwert des Abstandes der Atome f und g ab.

Die skalare Schrödingergleichung für n Elektronen im Felde der n-Atome lautet dann:

$$\sum_{i=1}^{n} \Delta_i \psi(x_1, \ldots, x_n) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[W - \sum_{f=1}^{n}\sum_{i=1}^{n} V_f(x_i) - \frac{1}{2}\sum_{\substack{i=1\\ k\neq i}}^{n}\sum_{k=1}^{n}\frac{e^2}{r_{ik}} - \frac{1}{2}\sum_{\substack{f=1\\ g\neq f}}^{n}\sum_{g=1}^{n} V_{fg}\right]\psi(x_1, \ldots, x_n) = 0. \qquad (1)$$

(Δ_i bedeutet dabei den Operator Δ in bezug auf die Koordinaten des i-ten Elektrons.) Die skalare Schrödingergleichung für ein einzelnes Elektron i_f bei einem einzelnen Atom f lautet:

$$\Delta_{i_f}\psi_f(x_{i_f}) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[w - V_f(x_{i_f})]\psi_f(x_{i_f}) = 0; \qquad (1\,a)$$

$$i, f = 1, 2, \cdots, n.$$

Zum niedrigsten Eigenwert w_0 dieser Gleichung gehöre die Eigenfunktion $\psi_f^0(x_{i_f})$. Diese ist also die Eigenfunktion eines $[p]_h$-Zustandes. Im folgenden lassen wir der Kürze halber die Indizes 0 fort, da wir es stets mit dem tiefsten Eigenwert zu tun haben.

Die Slatersche Methode zur näherungsweisen Lösung der Gleichung (1) geht nun unter Einführung der Spinvariablen der Elektronen von allen den Linearkombinationen von Produkten der Funktionen $\psi_f(x_{i_f})$ aus, welche antisymmetrisch in allen Elektronen sind. Bei Einschaltung eines genügend starken Magnetfeldes läßt sich unter Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen Spin und „Bahn" eine Eigenfunktion des einzelnen Elektrons i beim Atom f, welche zum tiefsten Eigenwert der skalaren Schrödingergleichung gehört, als Produkt

$$\psi_f(x_{i_f})\,\gamma(\sigma_{i_f})$$

schreiben, wo die Variable σ_{i_f} die Spinkomponente des Elektrons i_f in Richtung des Magnetfeldes, die Werte $\pm\frac{1}{2}$ annehmen kann (in Einheiten $h/2\pi$). Es sei

$$\gamma(+\tfrac{1}{2}) = \alpha, \quad \gamma(-\tfrac{1}{2}) = \beta.$$

Dann ist:

$$\sum_{\sigma_i} \alpha(\sigma_i)\overline{\alpha(\sigma_i)} = \sum_{\sigma_i} \beta(\sigma_i)\overline{\beta(\sigma_i)} = 1, \quad \sum_{\sigma_i} \alpha(\sigma_i)\overline{\beta(\sigma_i)} = \sum_{\sigma_i} \beta(\sigma_i)\overline{\alpha(\sigma_i)} = 0.$$

(Der Strich bedeutet das konjugiert Komplexe; die Summe erstreckt sich über $\sigma_i = \pm \frac{1}{2}$.) Statt der einen Funktion $\psi_f(x_{i_f})$ hat man jetzt zwei Funktionen, die durch die Indizes α, β unterschieden werden. In der Grenze für verschwindendes Magnetfeld gehören sie, soweit die Wechselwirkung zwischen Spin und „Bahn" vernachlässigt wird, zum selben Energiewert:

$$\psi_f^{\alpha}(x_{i_f}), \quad \psi_f^{\beta}(x_{i_f}). \tag{2}$$

Die in allen Elektronen antisymmetrischen und linear unabhängigen Funktionen, in welchen als Näherungslösungen von (1) Linearkombinationen angesetzt werden, lassen sich, bei Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Spins, in Determinantenform schreiben:

$$\varphi_{\gamma_1 \cdots \gamma_f \cdots \gamma_n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{\gamma_1}(1) & \psi_1^{\gamma_1}(2) & \cdots & \psi_1^{\gamma_1}(i) & \cdots & \psi_1^{\gamma_1}(n) \\ \psi_2^{\gamma_2}(1) & \psi_2^{\gamma_2}(2) & \cdots & \psi_2^{\gamma_2}(i) & \cdots & \psi_2^{\gamma_2}(n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \psi_f^{\gamma_f}(1) & \psi_f^{\gamma_2}(2) & \cdots & \psi_f^{\gamma_2}(i) & \cdots & \psi_f^{\gamma_f}(n) \\ \vdots & & & & & \\ \psi_n^{\gamma_n}(1) & \psi_n^{\gamma_n}(2) & \cdots & \psi_n^{\gamma_n}(i) & \cdots & \psi_n^{\gamma_n}(n) \end{vmatrix}; \tag{3}$$

die γ_g entweder $= \alpha$ oder $= \beta$. [(1), (2), ... (i), ... (n) steht für (x_1), (x_2) ... (x_i) ... (x_n)].

Diese Funktionen sind also charakterisiert durch die Verteilung der Spinkomponenten auf die Atome. Wir werden sie im folgenden als „Slaterfunktionen" bezeichnen. Die Slaterfunktionen bilden ein annähernd unitäres Funktionensystem. Wir werden im folgenden ihre Nichtunitarität vernachlässigen, d. h. wenn φ_μ, φ_ν zwei Slaterfunktionen sind, so setzen wir:

$$\int \varphi_\mu \overline{\varphi}_\nu d\tau = \delta_{\mu\nu},$$

wo μ, ν für zwei bestimmte Spinverteilungen $\gamma_1, \ldots \gamma_f, \ldots \gamma_n$ steht, und $\mu \neq \nu$ in allen Fällen, außer wenn die beiden Funktionen in allen γ_f übereinstimmen. Das Integralzeichen ist als Integration über alle Ortskoordinaten und Summation über alle Werte der Spinvariablen zu verstehen. [Über die Berechtigung, die Nichtunitarität zu vernachlässigen, siehe Slater[1])]. Es gibt 2^n Slaterfunktionen (s. weiter unten).

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 526, 1930.

Setzt man als Lösung in (1) im Sinne des Heitler-Londonschen Näherungsverfahrens an:

$$W = n \cdot w + \Delta W,$$
$$\psi = \sum_{\mu} a_\mu \varphi_\mu,$$

und verlangt Unitarität auf jeder der Slaterfunktionen, so erhält man die 2^n Gleichungen zur Bestimmung der Koeffizienten a_μ und der Energiestörung ΔW.

Das Säkularproblem zerfällt nun, und das ist das Wesentliche der Slaterschen Methode, nach Werten der resultierenden Spinkomponente

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} \sigma_i.$$

Denn es kombinieren nur solche Funktionen miteinander, welche zum gleichen Wert von σ gehören[1]).

Ist die Spinkomponente an n_α Plätzen in Richtung des Magnetfeldes (etwa nach rechts) gerichtet (n_α der γ_f gleich α), und an $n_\beta = n - n_\alpha$ Plätzen nach links gerichtet (n_β der γ_f gleich β), so ist die resultierende Spinkomponente nach rechts:

$$\sigma = \tfrac{1}{2}\left(n_\alpha - (n - n_\alpha)\right) = \tfrac{1}{2}(2\,n_\alpha - n) = \tfrac{1}{2}(n - 2\,n_\beta). \tag{4}$$

Es gibt $n+1$ mögliche Werte von σ, gehörig zu $n_\alpha = 0, 1, \ldots, n$:

$$\sigma = -\tfrac{1}{2}n,\ -\tfrac{1}{2}(n-2),\ \ldots,\ \tfrac{1}{2}(n-2),\ \tfrac{1}{2}n. \tag{4a}$$

Mithin zerfällt das Säkularproblem in $n+1$ Teilprobleme. Von diesen haben aber jeweils diejenigen, welche zu σ und $-\sigma$ gehören, dieselben Eigenwerte, und die zu gleichen Eigenwerten gehörigen Eigenfunktionen gehen auseinander durch Vertauschung von α und β hervor. Es sind daher für ungerades n nur $(n+1)/2$, für gerades n nur $n/2+1$ der Säkulardeterminanten voneinander verschieden.

Der Grad der zu einem bestimmten σ gehörigen Determinante und damit die Zahl der sich aus ihr ergebenden Eigenwerte (etwa mehrfach auftretende Eigenwerte mehrfach gerechnet) ist:

$$G_\sigma = \binom{n}{n_\alpha} = \binom{n}{n_\beta}, \tag{5}$$

da sich auf so viele Weisen n_α nicht voneinander unterschiedene Größen auf n Plätze verteilen lassen. Nach (4) gilt also auch:

$$G_\sigma = \binom{n}{\frac{n}{2} + \sigma} = \binom{n}{\frac{n}{2} - \sigma} \tag{5a}$$

[1]) Den Beweis hierfür siehe etwa M. Born, ZS. f. Phys. **64**, 729, 1930.

(es hängt vom Vorzeichen von σ natürlich nicht ab). Die folgende Übersicht gibt den hiernach zu berechnenden Grad der zu den verschiedenen Werten von $|\sigma|$ gehörigen Säkulardeterminanten für die Fälle $n = 2$ bis $n = 8$ an.

n \ $\lvert\sigma\rvert$	$\frac{8}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{6}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
2							1		2
3						1		3	
4					1		4		6
5				1		5		10	
6			1		6		15		20
7		1		7		21		35	
8	1		8		28		56		70

Die Summe der Grade aller Determinanten ist gleich der Zahl der Slaterfunktionen, und zwar:

$$\sum_{n_a=0}^{n} \binom{n}{n_a} = 2^n.$$

Von allen diesen brauchen wir aber wegen der Identität der Säkulargleichungen für σ und $-\sigma$ für ungerades n nur

$$\sum_{n_a=0}^{\frac{n+1}{2}} \binom{n}{n_a} = 2^{n-1}$$

und für gerades n nur

$$\sum_{n_a=0}^{\frac{n}{2}+1} \binom{n}{n_a} = 2^{n-1} + \frac{1}{2}\binom{n}{\frac{n}{2}}$$

Funktionen zu benutzen.

Die Eigenwerte, welche man durch Lösung der zu verschiedenen Werten von $|\sigma|$ gehörigen Determinanten erhält, sind nun aber keineswegs alle verschieden. Vielmehr kommen als Eigenwerte einer zu $|\sigma|$ gehörigen Determinante stets alle Eigenwerte aller Determinanten vor, welche zu Werten $|\sigma'| > \sigma|$ gehören. Alle Eigenwerte lassen sich nämlich ordnen nach Werten des resultierenden Gesamtspins s. Zu jedem Werte von s kann σ alle Werte mit $|\sigma| \leqq s$ annehmen. Für gegebenes s hängt aber die Energie von σ nicht ab (bei fehlendem Magnetfeld). Deshalb muß ein

zu einem bestimmten Wert von s gehöriger Eigenwert sich aus allen Determinanten ergeben, für welche $|\sigma| \leqq s$ ist. Durch sukzessive Auflösung der Determinanten, beginnend mit der Determinante, welche zum größten Wert von $|\sigma|$ gehört, ist es möglich, die zu den Eigenwerten gehörigen Werte von s zu bestimmen. Es müssen alle Eigenwerte, welche sich aus der Determinante zu $|\sigma|$ ergeben, aber aus der Determinante zu $|\sigma| + 1$ nicht folgen, zum resultierenden Spin $s = |\sigma|$ gehören[1]).

Hiernach kann man leicht angeben, wieviel *neue* Eigenwerte beim Übergang von dem zu $|\sigma| + 1$ gehörigen Säkularproblem zu dem zu $|\sigma|$ gehörigen auftreten, und somit zum resultierenden Spin $s = |\sigma|$ gehören. Es sind dies

$$Z_s = G_{|\sigma|} - G_{|\sigma|+1}, \quad |\sigma| = s,$$

also nach (5a):

$$Z_s = \binom{n}{\frac{n}{2} + |\sigma|} - \binom{n}{\frac{n}{2} + |\sigma| + 1}. \tag{5b}$$

Die hiernach zu berechnende Zahl Z_s der zu den verschiedenen Werten von s gehörigen Eigenwerte gibt für $n = 2$ bis $n = 8$ die folgende Übersicht:

n \ s	$\frac{8}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{6}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
2							1		1
3						1		2	
4					1		3		2
5				1		4		5	
6			1		5		9		5
7		1		6		14		14	
8	1		7		20		28		14

[1]) Da σ und s gleichzeitig bestimmte Werte haben können (ihre Operatoren sind miteinander vertauschbar), so muß es möglich sein, einen gleichzeitigen Zerfall des Säkularproblems nach Werten von σ und s zu erreichen. Herr Peierls hat mir einen Weg angeben können, auf welchem dies erreichbar sein muß. Indessen scheint es, daß dieser Weg für eine größere Zahl n nicht einfach durchzuführen ist. Da man bis $n = 6$ gut zum Ziele kommt, ohne den Zerfall nach Werten von s zu benötigen und die Durchführung der Rechnung für größere Werte von n aus nachher zu erörternden Gründen nicht nötig schien, habe ich es vorgezogen, die Durchführung des von Herrn Peierls angegebenen Weges nicht weiter zu verfolgen.

Wir gehen nunmehr zur Betrachtung der Säkulargleichungen selbst über. Sie sind bereits von Bloch[1]) aufgestellt worden unter der Vereinfachung, daß nur die Einwirkung benachbarter Atome berücksichtigt wird, ferner, daß „doppelte Austausche" neben einfachen vernachlässigt werden und die Nichtunitarität der Slaterfunktionen vernachlässigt wird. Wir wollen diese Vereinfachungen, die ihre Berechtigung darin finden, daß die Eigenfunktion bei einem Atom mit dem Abstand stark abnimmt, auch hier einführen.

Es seien jetzt φ_μ bzw. φ_ν alle diejenigen Slaterfunktionen, welche zum selben σ gehören. Wird die Lösung in der Form

$$W = n \cdot w + \Delta W,$$

$$\psi = \sum_{\mu=1}^{G_\sigma} a_\mu \varphi_\mu$$

angesetzt, so lauten die Gleichungen zur Bestimmung von ΔW und der a_μ folgendermaßen:

$$(\Delta W - n \cdot J_0 + (n-t)J)\, a_\mu + J \sum_{(T)} a_\nu = 0 \quad (\mu = 1, 2, \ldots . G_\sigma), \quad (6)$$

wobei die Summe über alle diejenigen ν zu erstrecken ist, deren Spinkomponentenverteilung aus derjenigen von μ durch *eine* Vertauschung T benachbarter Spins hervorgehen; t ist deren Anzahl.

Dabei ist

$$J_0 = \int V_f(x)\,[\psi_{f+1}^2(x) + \psi_{f-1}^2(x)]\,dx + \int \frac{e^2}{r_{ik}}\,\psi_f^2(x_i)\,\psi_{f+1}^2(x_k)\,dx_i\,dx_k + \frac{1}{2n}\sum_f \sum_{g \neq f} V_{fg} \quad (6')$$

der n-te Teil der elektrostatischen Wechselwirkung der ungestörten Atome aufeinander, und

$$J = \int\left[V_f(x_i) + V_{f+1}(x_k) + \frac{e^2}{r_{ik}} + V_{f,f+1}\right]\psi_f(x_i)\,\psi_{f+1}(x_k)\,\psi_f(x_k)\,\psi_{f+1}(x_i)\,dx_i\,dx_k \quad (6'')$$

das „Austauschintegral" für zwei benachbarte Atome. Wir müssen voraussetzen, daß J einen negativen Wert hat, wie bei der Wechselwirkung zweier im Grundzustand befindlicher Wasserstoffatome. Es würde sich sonst im Widerspruch mit der Erfahrung der Grundzustand des Benzols als paramagnetisch ergeben.

An Stelle von (6) kann man auch schreiben:

$$[\Delta W - n \cdot J_0 + n \cdot J]\, a_\mu + J \sum_{(T)} (a_\nu - a_\mu) = 0 \quad (6\,a)$$

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **61**, 206, 1930.

oder unter Einführung von

$$\Delta E = \Delta \dot{W} - n(J_0 - J): \tag{6b}$$

$$\Delta E a_\mu + J \sum_{(T)} (a_\nu - a_\mu) = 0, \tag{6c}$$

wobei die Summe im oben angegebenen Sinne zu verstehen ist; oder nach Devision durch J:

$$\eta \cdot a_\mu + \sum_{(T)} (a_\nu - a_\mu) = 0 \quad \text{mit} \quad \eta = \frac{\Delta E}{J}. \tag{6d}$$

Aus (6b) und (6d) ergibt sich die Energiestörung

$$\Delta W = n \cdot J_0 + (\eta - n) \cdot J. \tag{6e}$$

Die Säkulargleichung, welche zu σ gehört, läßt sich schreiben:

$$|\tau_{\mu 1}, \tau_{\mu 2}, \dots \tau_{\mu, \mu-1}, (\eta - t), \tau_{\mu, \mu+1} \dots \tau_{\mu, G_\sigma}| = 0, \tag{7}$$

wobei nur die μ-te Zeile der Determinante hingeschrieben ist, und der Zeilenindex μ alle G_σ-Funktionen repräsentiert, welche zu σ gehören.

$\tau_{\mu\nu}$ ist Null für alle ν, außer für diejenigen, für welche ν aus μ durch Vertauschung zweier benachbarter Spins hervorgeht; für solche ist $\tau_{\mu\nu} = 1$. t ist die Anzahl Male, welche $\tau_{\mu\nu} = 1$ in der Zeile auftritt.

Die Lösungen dieser Säkularprobleme lassen sich für beliebiges n nicht in allgemeiner Form angeben; dies ist vielmehr nur möglich für die zu $|\sigma_{max}|$ und $|\sigma_{max}| - 1$ gehörigen Säkularprobleme[1]). Für $|\sigma_{max}|$, wozu nur eine einzige Slaterfunktion $\varphi_{\alpha\alpha\dots\alpha}$ gehört, lautet die Säkulargleichung einfach

$$\eta = 0, \tag{8}$$

und die zugehörige Eigenfunktion ist eben diese eine Slaterfunktion. Für $|\sigma_{max}| - 1$, wozu n Slaterfunktionen

$$\varphi_0 = \varphi_{\beta\alpha\alpha\dots\alpha}, \quad \varphi_1 = \varphi_{\alpha\beta\alpha\dots\alpha}, \quad \dots, \quad \varphi_{n-1} = \varphi_{\alpha\alpha\alpha\dots\beta} \tag{9}$$

gehören[2]), lautet die Matrix des Säkularproblems:

	φ_0	φ_1	φ_2	$\dots$	φ_{n-1}
φ_0	$(\eta - 2)$	1	0	0 ... 0	1
φ_1	1	$(\eta - 2)$	1	0 ... 0	0
φ_2	0	1	$(\eta - 2)$	1 ... 0	0
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$ $\vdots$ $\vdots$	$\vdots$
φ_{n-1}	1	0	0	0 ... 1	$(\eta - 2)$

(10)

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. 61, 206, 1930.

[2]) Es ist zweckmäßig, die Zählung der Funktionen mit 0 zu beginnen; φ_q ist also diejenige Slaterfunktion, bei welcher in dieser Zählung das β an q-ter Stelle steht.

Diese Matrix, sowie die Matrizen der zu allen übrigen Werten von $|\sigma|$ gehörigen Säkularprobleme[1]) lassen sich nun noch weitgehend „ausreduzieren" unter Ausnutzung der räumlichen Symmetrie unseres Problems.

Die skalare (vom Spin freie) Schrödingergleichung ändert sich nämlich nicht bei Ausführung von Symmetrieoperationen, welche die Anordnung der Ringatome in sich oder in ihr Spiegelbild überführen. Die Gesamtheit dieser Operationen bildet eine Gruppe, und da sich bei den Operationen dieser Gruppe die Differentialgleichung nicht ändert, ist diese Gruppe eine sogenannte Substitutionsgruppe der Differentialgleichung. Die Elemente der Gruppe sind im *Fall ungeraden n*:

Die *Drehungen* C_n^p $(p = 0, 1, \ldots, n-1)$ um die zur Ringebene senkrechte n-zählige Achse um die Winkel

$$0, \frac{2\pi}{n}, 2\cdot\frac{2\pi}{n}, \ldots, (n-1)\frac{2\pi}{n};$$

die *Drehungen* U um die in der Ringebene durch ein Atom und die Mitte des Ringes gehenden zweizähligen Achsen um den Winkel π (Umklappungen);

die *Spiegelung* S_h an der Ebene des Ringes;

die *Spiegelungen* S_v' an den n zur Ringebene senkrechten Ebenen, welche die zweizähligen Achsen enthalten.

Im Falle geraden n haben wir zwei verschiedene Arten von zweizähligen Achsen, nämlich $n/2$, welche durch gegenüberliegende Atome, und $n/2$, welche durch die Mitten zweier gegenüberliegender Seiten gehen; die ihnen entsprechenden Umklappungen bezeichnen wir mit U bzw. U'. Dementsprechend gibt es auch zwei Arten von zur Ringebene senkrechten Spiegelebenen; die zugehörigen Spiegelungen unterscheiden wir durch die Bezeichnungen S_v bzw. S_v'. Die Gruppe enthält dann außer den reinen Drehungen und Spiegelungen noch Drehspiegelungen. Die gesamte Gruppe kann aus der Gruppe der reinen Drehungen durch Erweiterung mit der Inversion gewonnen werden. (Inversion: Umklappung und Spiegelung an der zur Umklappungsachse senkrechten Ebene.)

Für unsere Zwecke ist es am einfachsten, zunächst nicht die volle Substitutionsgruppe zu betrachten, sondern sowohl im Falle ungeraden als geraden n nur die in ihr enthaltene zyklische Untergruppe der Drehungen C_n^p um die n-zählige Achse. Die gesamte Gruppe kann nämlich

---

[1]) Die Lösung für $|\sigma_{max}| = 1$ ist bereits von Bloch angegeben (l. c.). Es mag trotzdem gestattet sein, diesen Fall hier nochmals zu behandeln, da das Verfahren zur Lösung der Säkularprobleme für niedrigere Werte von $|\sigma|$ durch Verallgemeinerung des zur Lösung dieses Problems benutzten Verfahrens gewonnen wird.

aus dieser sowohl bei geradem als bei ungeradem n durch Hinzufügen der Spiegelung S_h und einer der Spiegelungen S'_v erhalten werden. Das Verhalten der (spinfreien) Eigenfunktionen gegenüber der Operation S_h steht nun durch die Spiegelungseigenschaft der Eigenfunktionen $\psi_f(x_i)$ der einzelnen Elektronen bei den einzelnen Atomen von vornherein fest; denn es ist jede Eigenfunktion ein Linearaggregat von Slaterfunktionen und jede Slaterfunktion wieder ein Linearaggregat von Produkten $\psi_1(x_{i_1}) \dots \psi_n(x_{i_n})$. Wenn nach unserer Voraussetzung jede der Funktionen $\psi_f(x_{i_f})$ bei der Spiegelung S_h ihr Vorzeichen ändert, wir es also mit $[p]_h$-Elektronen zu tun haben, so ändern im Falle ungeraden n alle für uns in Betracht kommenden Eigenfunktionen bei der Spiegelung S_h ihr Vorzeichen (sind spiegelungsantisymmetrisch in bezug auf S_h), während sie im Falle geraden n ungeändert bleiben (sie sind spiegelungssymmetrisch in bezug auf S_h). Deshalb genügt es, für eine Eigenfunktion außer ihrem Verhalten gegenüber der Drehung C_n noch ihr Verhalten gegenüber einer der Spiegelungen S'_v anzugeben.

Die Gruppe der Drehungen C_n^p (zyklischen Vertauschungen) der Atome ist nun mit der Gruppe der Permutationen der Elektronen, welche den Zerfall des Gesamttermsystems nach Werten von σ, s bewirkt, vertauschbar. Nach allgemeinen gruppentheoretischen Sätzen[1]) zerfällt daher jedes der nach Werten σ, s geordneten Termsysteme wieder in so viele nicht miteinander kombinierende Termsysteme, als es irreduzible Darstellungen dieser Gruppe gibt. Zu jedem dieser Termsysteme gehört eine irreduzible Darstellung; der Grad einer Darstellung gibt den Entartungsgrad der Terme des zugehörigen Termsystems. Durch Ausführung geeigneter Lineartransformationen der Ausgangsfunktionen ist es also möglich, die zu verschiedenen Werten σ gehörigen Säkularmatrizen nach diesen Termsystemen „auszureduzieren".

Es gibt n irreduzible Darstellungen $\Gamma_0, \Gamma_1, \dots \Gamma_{n-1}$ der zyklischen Gruppe n-ter Ordnung; sie sind sämtlich vom ersten Grade und lauten[2]):

	$E = C_n^0$	C_n^1	C_n^2	...	C_n^{n-1}
Γ_0	1	1	1	...	1
Γ_1	1	ε_n	ε_n^2	...	ε_n^{n-1}
Γ_2	1	ε_n^2	ε_n^4	...	$\varepsilon_n^{2(n-1)}$
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮
Γ_{n-1}	1	ε_n^{n-1}	$\varepsilon_n^{2(n-1)}$	...	$\varepsilon^{(n-1)(n-1)}$

[1]) E. Wigner, ZS. f. Phys. 43, 624, 1927.

[2]) A. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. 2. Aufl., S. 151. Berlin 1927.

wo $\varepsilon_n = e^{\frac{2\pi i}{n}}$ die n-te Einheitswurzel ist. Mithin zerfällt die Gesamtheit aller Terme in nicht miteinander kombinierende Termsysteme, deren Terme einfach sind[1]). Die verschiedenen Termsysteme sind charakterisiert durch die Potenzen $\varepsilon_n^K (K = 0,1, \ldots (n-1))$. Die Eigenfunktionen aller zu dem Termsystem ε_n^K gehörigen Terme multiplizieren sich bei zyklischer Vertauschung der Atome mit ε_n^K.

In dem zunächst betrachteten Falle (10) transformieren wir den n irreduziblen Darstellungen der zyklischen Gruppe entsprechend die n Funktionen (9) einfach:

$$\varphi^{(K)} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{q=0}^{n-1} \varepsilon_n^{Kq} \varphi_q \qquad (K = 0, 1, \ldots, n-1). \tag{11}$$

Dann multipliziert sich die Funktion $\varphi^{(K)}$ bei zyklischer Vertauschung (C) der Spinanordnung mit ε_n:

$$(C)\, \varphi^{(K)} = \varepsilon_n^{-K} \varphi^{(K)}. \tag{12}$$

Nun entspricht zwar der Übergang von der Funktion φ_q zu Funktion φ_{q+1} nicht einer zyklischen Vertauschung der Atome, sondern der Spinanordnung. Indessen lassen sich diese beiden Operationen leicht aufeinander zurückführen. Bezeichnet man nämlich mit C die zyklische Vertauschung der Atome und mit (C) die der Spinanordnung, so gilt für jede Slaterfunktion φ_μ [nicht nur für die Funktionen (9)[2])]:

$$C \cdot \varphi_\mu = (-1)^{n-1} (C)^{-1} \varphi_\mu \text{ oder } (C)\, \varphi_\mu = (-1)^{n-1} C^{-1} \varphi_\mu. \tag{13}$$

---

[1]) Es besteht aber noch infolge der Spiegelungssymmetrie gegenüber den S_v' für Terme der durch ε_n^K und $\varepsilon_n^{n-K} = \varepsilon_n^{-K}$ charakterisierten Termsysteme Entartung derart, daß zu jedem Term von ε_n^K ein gleicher Term von ε_n^{-K} gehört (außer wenn im Falle ungeraden n $K = 0$ und im Falle geraden n $K = 0$ oder $K = n/2$ ist). Siehe weiter unten.

[2]) Man definiere [$\varphi_{\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n}$ ist durch (3) gegeben]:

$$C \cdot \varphi_{\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_n^{\gamma_1}(1) & \psi_n^{\gamma_1}(2) \ldots \\ \psi_1^{\gamma_2}(1) & \psi_1^{\gamma_2}(2) \ldots \\ \vdots & \vdots \\ \psi_f^{\gamma_f+1}(1) & \psi_f^{\gamma_f+1}(2) \ldots \\ \vdots & \vdots \\ \psi_{n-1}^{\gamma_n}(1) & \psi_{n-1}^{\gamma_n}(2) \ldots \end{vmatrix} \quad \text{und} \quad (C)^{-1} \varphi_{\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{\gamma_2}(1) & \psi_1^{\gamma_2}(2) \ldots \\ \psi_2^{\gamma_3}(1) & \psi_2^{\gamma_3}(2) \ldots \\ \vdots & \vdots \\ \psi_f^{\gamma_f+1}(1) & \psi_f^{\gamma_f+1}(2) \ldots \\ \vdots & \vdots \\ \psi_n^{\gamma_1}(1) & \psi_n^{\gamma_1}(2) \ldots \end{vmatrix}$$

Im Falle ungeraden n erhält man die eine dieser Determinanten aus der anderen durch eine gerade Anzahl, für gerades n durch eine ungerade Anzahl von Transpositionen der Zeilen. Für ungerades n sind also die Determinanten gleich, für ungerades n haben sie verschiedenes Vorzeichen.

Die Transformationseigenschaften der Funktionen (11) gegenüber C und $(C)^{-1}$ entsprechen also einander eindeutig. Es muß deshalb bei Ausführung der Transformation (11) das Säkularproblem in Teilprobleme nach Werten von K zerfallen. Da K n verschiedene Werte hat, und die Determinante (10) vom n-ten Grade ist, so zerfällt das Säkularproblem in n einreihige Säkularprobleme, d. h. man erhält aus jedem durch K charakterisierten Termsystem gerade einen Term. In der Tat verschwinden alle Matrixelemente eines Operators F von zyklischer Symmetrie im System der $\varphi^{(K)}$ außer den Diagonalelementen; denn sei allgemein ein Matrixelement von F in bezug auf die $\varphi^{(K)}$:

$$F_{K,K'} = \int F \varphi^{(K)} \varphi^{(\overline{K'})} d\tau$$

(Überstreichung bedeutet konjugiert Komplexes), so muß dieses bei zyklischer Vertauschung ungeändert bleiben, da zyklische Vertauschung unter dem Integral nur eine Umnumerierung der Atome bedeutet. F selbst ändert sich dabei nicht. Andererseits aber multipliziert sich nach (12) und (13)

$$\varphi^{(K)} \varphi^{(\overline{K'})} \text{ mit } (-1)^{2(n-1)} \varepsilon_n^{K} \varepsilon_n^{-K'} = \varepsilon_n^{K-K'}.$$

Dies Produkt bleibt also nur ungeändert, wenn $K = K'$. Mithin verschwindet $F_{K,K'}$ für $K \neq K'$.

Die in bezug auf die $\varphi^{(K)}$ transformierte Matrix (10) zerfällt also in n einreihige Matrizen. Man verifiziert leicht die schon von Bloch angegebenen zu den $\varphi^{(K)}$ gehörigen Lösungen

$$\eta^{(K)} = 2\left(1 - \cos\frac{2\pi K}{n}\right);\ K = 0, 1, 2. \ldots n-1. \qquad (14)$$

Für $K = 0$ ergibt sich der einfache Eigenwert $\eta^{(0)} = 0$, der bereits für $|\sigma|_{\max}$ erhalten wurde und daher zu $s_{\max}$ gehört. Die zugehörige Eigenfunktion $\varphi^{(0)}$ ist reell. Da

$$\cos\frac{2\pi K}{n} = \cos\frac{2\pi(n-K)}{n},$$

so sind im Falle ungeraden n alle Eigenwerte außer $\eta^{(0)}$ zweifach entartet und haben konjugiert komplexe Eigenfunktionen. Im Falle geraden n ist außer $\eta^{(0)}$ noch $\eta^{(n/2)}$ einfach mit reeller Eigenfunktion.

Für kleinere Werte von $|\sigma|$ können, wie gesagt, die Lösungen nicht in allgemeiner Form angegeben werden. Doch führt für nicht zu große Werte

von n, für welche wir die Lösungen benötigen, eine Verallgemeinerung des eben für $|\sigma_{max}| - 1$ angegebenen Verfahrens zum Ziel.

Für einen beliebigen Wert von σ gehen nicht mehr wie im eben besprochenen Falle alle zu σ gehörigen Slaterfunktionen durch zyklische Vertauschung der Spins auseinander hervor. Man kann sie aber so in Gruppen zusammenfassen, daß in jeder Gruppe alle darin enthaltenen Funktionen dies tun. Man ordne in jeder solchen Gruppe die Funktionen so an, daß innerhalb der durch den Index j zu bezeichnenden Gruppe jeweils eine Funktion aus der vorhergehenden durch zyklische Vertauschung der Spins hervorgeht:

$$(C)\ \varphi_{j,q} = \varphi_{j,q+1},$$

wobei also der hintere Index die Funktionen innerhalb der Gruppe j numeriert. Die Funktionen wären ferner noch durch einen Index σ zu kennzeichnen, welcher den Wert von σ angibt, zu dem sie gehören. Indessen lassen wir einen solchen Index fort.

Es können nun bestimmte dieser Gruppen j weniger als n Funktionen enthalten, dann nämlich, wenn man schon nach weniger als n zyklischen Vertauschungen zur Ausgangsfunktion zurückkommt. Die Zahl r_j der zyklischen Vertauschungen, welche zur Ausgangsfunktion zurückführt, muß ein Teiler von n sein:

$$r_j = \frac{n}{p_j}\ (p_j \text{ eine ganze Zahl}). \tag{15}$$

Ordnet man die r_j voneinander verschiedenen Funktionen der Gruppe j in solcher Reihenfolge an, daß jeweils eine der Funktionen aus der vorhergehenden durch zyklische Vertauschung der Spins hervorgeht, so definiere man in diesem Falle:

$$\varphi_{j,q+\tau r_j} \equiv \varphi_{j,q} \quad \begin{matrix} \tau = 1, 2, \ldots, p_j - 1 \\ q = 0, 1, \ldots, r_j - 1. \end{matrix} \tag{15a}$$

Dann transformiere man die Funktionen gemäß:

$$\varphi^{j,(K)} = \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{1}{\sqrt{p_j}} \sum_{s=0}^{n-1} \varepsilon_n^{Ks}\, \varphi_{j,s};\ K = 0, p_j, 2p_j, \ldots (r_j - 1) \cdot p_j. \tag{16}$$

(Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_j}}$ dient zur Normierung.) Alle Funktionen, welche in dieser Weise mit Werten von K gebildet werden können, die nicht ganze Vielfache von p_j sind, verschwinden identisch; und solche Funktionen, die

mit höheren Multipla von p_j als $(r_j - 1)\, p_j$ gebildet werden können, sind mit einer der schon erhaltenen identisch[1]).

Statt (16) kann man auch schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \varphi^{j\,(K)} &= \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{p_j}{\sqrt{p_j}} \sum_{q=0}^{r_j - 1} \varepsilon_n^{K\,q}\, \varphi_{j,\,q} \\ &= \frac{1}{\sqrt{r_j}} \sum_{q=0}^{r_j - 1} \varepsilon_n^{K\,q}\, \varphi_{j,\,q}\,, \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

wo jetzt die Summe nur bis $r_j - 1$ zu erstrecken ist. (Im Falle, daß die Gruppe j n verschiedene Funktionen enthält, ist hierin natürlich einfach $r_j = n$ zu setzen.) Bei zyklischer Vertauschung der Spins multipliziert sich eine Funktion $\varphi^{j,\,(K)}$ mit ε_n^{-K}:

$$(C)\ \varphi^{j,\,(K)} = \varepsilon_n^{-K}\, \varphi^{j,\,(K)} \tag{17a}$$

Transformiert man die Matrix des Säkularproblems im System der ursprünglichen Funktionen $\varphi_{j,\,q}$ auf das System der $\varphi^{j,\,(K)}$, so zerfällt diese, da der Energieoperator sich bei zyklischer Vertauschung nicht ändert, aus denselben Gründen, wie oben [vgl. (13)] in Teilmatrizen, welche zu verschiedenen Werten von K gehören. Jede dieser Teilmatrizen enthält höchstens so viele Zeilen und Kolonnen, als es zyklische Gruppen von Slaterfunktionen gibt; sie braucht aber im allgemeinen nicht so viele zu enthalten, weil für eine Gruppe, die weniger als n Funktionen enthält, K auf die Werte $0, p_j, 2\,p_j, \ldots, (r_j - 1) \cdot p_j$ beschränkt ist.

Die zu K und $n - K$ $(= -K)$ gehörigen Teilmatrizen sind transponierte Matrizen[2]). Sie ergeben also dieselben Eigenwerte mit jeweils paarweise konjugiert komplexen Eigenfunktionen. Im Falle ungeraden n

---

[1]) Es erhält nämlich eine Funktion $\varphi_{j,\,q} = \varphi_{j,\,q\,+\,\tau\,r_j}$ $(\tau = 1, 2, \ldots, p_j - 1)$ den Faktor:

$$\begin{aligned} &[\varepsilon_n^{K\,q} + \varepsilon_n^{K\,(q\,+\,r_j)} + \varepsilon_n^{K\,(q\,+\,2\,r_j)} + \cdots + \varepsilon_n^{K\,(q\,+\,(p_j\,-\,1)\,r_j)}] \\ &\quad = \varepsilon_n^{K\,q}\,[1 + \varepsilon_n^{K\,r_j} + \varepsilon_n^{2\,K\,r_j} + \cdots + \varepsilon_n^{K\,(p_j\,-\,1)\,r_j}] \\ &\quad = \varepsilon_n^{K\,q}\,[1 + \varepsilon_{p_j}^{K} + \varepsilon_{p_j}^{2\,K} + \cdots + \varepsilon_{p_j}^{(p_j\,-\,1)\,K}];\ (\varepsilon_n^{r_j} = \varepsilon_{n/r_j} = \varepsilon_{p_j}). \end{aligned}$$

Ist K kein ganzes Vielfaches von p_j, so verschwindet die letzte eckige Klammer. Ist K ein ganzes Vielfaches von p_j, so wird die eckige Klammer gleich p_j; ferner nimmt der Faktor vor der Klammer für $K = m \,.\, p_j$ und $K = (m + l \,.\, r_j)\, p_j = l \,.\, n + m \,.\, p_j$ denselben Wert an (m, l ganze Zahlen).

[2]) Weil die Matrizen hermitisch sind und die zu K und $n - K$ gehörigen Funktionen $\varphi^{j,\,(K)}$ und $\varphi^{j,\,(n\,-\,K)} = \varphi^{j,\,(-\,K)}$ konjugiert komplex zueinander sind.

gibt es also *eine* Matrix für $K = 0$, zu der (abgesehen von etwa zufälligen Entartungen) einfache Eigenwerte mit reellen Eigenfunktionen gehören; und $2 \cdot \frac{n-1}{2}$ Matrizen für $K = 1,\ n-1;\ K = 2,\ n-2;\ \ldots;$ $K = \frac{n-1}{2}, \frac{n-1}{2} + 1$, zu denen je paarweise dieselben Eigenwerte mit konjugiert komplexen Eigenfunktionen gehören. Im Falle geraden n gibt es außer der Matrix für $K = 0$ noch eine Matrix für $K = n/2$ mit einfachen Eigenwerten und reellen Eigenfunktionen; und $2 \cdot \frac{n-2}{2}$ Matrizen für $K = 1,\ n-1;\ K = 2,\ n-2;\ \ldots;\ K = \frac{n}{2} - 1, \frac{n}{2} + 1$, zu denen je paarweise dieselben Eigenwerte mit konjugiert komplexen Eigenfunktionen gehören.

Wir haben noch die Spiegelungseigenschaften der Funktionen $\varphi_{j,q}$, $\varphi^{j,(K)}$, sowie der Funktionen, welche die Lösungen der zu verschiedenen Werten von K gehörigen Teilsäkularprobleme darstellen, zu untersuchen. Dabei können wir uns nach dem oben (S. 228) über S_h Gesagten auf die Betrachtung der Spiegelungen S'_v, bzw. S'_v und S_v beschränken. Wir betrachten zunächst die Spiegelungen der Spinanordnung und gehen dann später von dieser zu derjenigen der Atomanordnung über.

Als Spiegelung (S'_1) der Spinanordnung definieren wir die [Klammer soll andeuten, daß es sich um Spiegelung der Spinanordnung handelt, und der Index v wird im folgenden fortgelassen[1])]:

$$(S'_1)\ \varphi_{\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_{n-1}, \gamma_n} = \varphi_{\gamma_n, \gamma_{n-1}, \ldots \gamma_2, \gamma_1}. \tag{18a}$$

Der Index 1 deutet dabei an, daß die Spiegelung an derjenigen Ebene erfolgt, welche senkrecht zur Ringebene durch die Mitte der Verbindungslinie der Atome n und 1 und die Mitte des Ringes geht.

Eine solche Spiegelung kann die Funktion $\varphi^{j,q}$ entweder in dieselbe Gruppe j oder in eine andere Gruppe j' bringen. Ist

$$(S'_1)\ \varphi_{j,\,\varrho} = \varphi_{j',\,\varrho} \quad (j' = \text{oder} \neq j),$$

---

[1]) Also

$$(S'_1)\,\varphi_{\gamma_1 \gamma_2 \ldots \gamma_n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{\gamma_n}(1) & \psi_1^{\gamma_n} & (2) \ldots \\ \psi_2^{\gamma_n - 1}(1) & \psi_2^{\gamma_n - 1}(2) & \ldots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_n^{\gamma_1}(1) & \psi_n^{\gamma_1} & (2) \ldots \end{vmatrix}.$$

so gilt weiter

$$\begin{aligned}
(S_1')\ \varphi_{j,1} &= \varphi_{j',s-1}\\
(S_1')\ \varphi_{j,2} &= \varphi_{j',s-2}\\
&\cdots\cdots\\
(S_1')\ \varphi_{j,n-1} &= \varphi_{j',s-(n-1)}
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
(S_1')\ \varphi_{j',0} &= \varphi_{j,s}\\
(S_1')\ \varphi_{j',1} &= \varphi_{j,s-1}\\
(S_1')\ \varphi_{j',2} &= \varphi_{j,s-2}\\
&\cdots\cdots\\
(S_1')\ \varphi_{j',n-1} &= \varphi_{j,s-(n-1)}.
\end{aligned}$$

Dabei sind die hinteren Indizes mod . n zu nehmen und eventuell ist die Definition (15a) zu benutzen. Es ist dann gleichgültig, ob in den beiden Gruppen j und j' die Zahlen r_j, $r_{j'}$ der voneinander verschiedenen Funktionen $\leqq n$ sind. s hängt davon ab, mit welchen Funktionen in den Gruppen j und j' zu zählen begonnen wird.

Auf Grund der Definition (16) der Funktionen $\varphi^{j,(K)}$ findet man dann leicht, daß

$$(S_1')\ \varphi^{j,(K)} = \varepsilon_n^{s\,K}\,\varphi^{j',(n-K)} = \varepsilon_n^{s\,K}\,\varphi^{j',(-K)} \tag{18b}$$

ist.

Zu einem Eigenwert $\eta^K = \eta^{(n-K)} = \eta^{(-K)}$, der ein zweifacher Eigenwert ist (wenn $K \not\equiv 0$ und im Falle geraden n auch $K \not\equiv n/2$), gehören zwei durch ε_n^K und ε_n^{-K} charakterisierten Termsystemen angehörige Eigenfunktionen:

$$\psi^{(K)} \text{ und } \psi^{(n-K)} = \psi^{(-K)},$$

die konjugiert komplex zueinander sind. $\psi^{(K)}$ ist eine Linearkombination der $\varphi^{j,(K)}$, $\psi^{(-K)}$ eine solche der $\varphi^{j,(-K)}$. Da der Energieoperator sich bei Spiegelung nicht ändert, so muß man durch Spiegelung einer zu $\eta^{(K)}$ gehörigen Eigenfunktion wieder eine zu $\eta^{(K)}$ gehörige Eigenfunktion erhalten. Da $\psi^{(K)}$ als Linearkombination der $\varphi^{j,(K)}$ nach (18b) in eine Funktion übergehen muß, welche sich bei zyklischer Vertauschung mit ε_n^K multipliziert, und umgekehrt $\psi^{(-K)}$ ein solche, welche sich mit ε_n^{-K} multipliziert, so muß [eventuell nach Multiplikation mit geeigneten Potenzen von ε_n[1])] für die Funktionen $\psi^{(K)}$, $\psi^{(-K)}$ gelten:

$$(S_1')\ \psi^{(K)} = \pm\,\psi^{(-K)}, \tag{19}$$

[1]) Diese Faktoren hängen davon ab, mit welchen Funktionen innerhalb der Gruppen j man die Zählung beginnt (was natürlich willkürlich ist), oder auch, an welcher der Spiegelungsebenen man bei festgehaltener Zählung spiegelt (siehe weiter unten).

d. h. die beiden zu $\eta^{(K)} = \eta^{(-K)}$ gehörigen Eigenfunktionen gehen bei Spiegelung entweder ineinander oder in ihr Negatives über. Dementsprechend läßt sich aus $\psi^{(K)}$ und $\psi^{(-K)}$ stets eine in bezug auf die Spiegelung (S_1') symmetrische und eine antisymmetrische Linearkombination bilden.

Zu einem einfachen Eigenwert $\eta^{(0)}$ und im Falle geraden n auch $\eta^{(n/2)}$, muß gelten:

$$\left.\begin{aligned}(S_1')\,\psi^{(0)} &= \pm\,\psi^{(0)},\\ (S_1')\,\psi^{(n/2)} &= \pm\,\psi^{(n/2)},\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

d. h. die zugehörigen Eigenfunktionen sind entweder spiegelungssymmetrisch oder antisymmetrisch.

Die Spiegelung (S_1') bezog sich nach ihrer Definition (18) auf die Spiegelung der Spinanordnung an der Ebene zwischen den Atomen n und 1. Wird die Spiegelung zwischen den Atomen m und $m+1$ vorgenommen, so gilt:

$$(S_{m+1}') = (C)^{2m}\,(S_1'). \tag{21}$$

Somit gilt:

$$(S_{m+1}')\,\psi^{(K)} = \varepsilon_n^{-2mK}\,(S_1')\,\psi^{(K)} \tag{22}$$

und speziell für $K = 0$:

$$(S_{m+1}')\,\psi^{(0)} = (S_1')\,\psi^{(0)}, \tag{22a}$$

sowie im Falle geraden n für $K = n/2$

$$(S_{m+1}')\,\psi^{(n/2)} = (S_1')\,\psi^{(n/2)}. \tag{22b}$$

Hieraus leitet man einmal leicht ab (vgl. vorige Anmerkung), daß man durch Multiplikation der Funktionen $\psi^{(K)}$ und $\psi^{(-K)}$ mit geeigneten Potenzen von ε_n für irgendeine der Spiegelungen (S_{m+1}') die Erfüllung der Beziehung:

$$(S_{m+1}')\,\psi^{(K)} = \psi^{(-K)}$$

erreichen kann[1]) (wenn $K \neq 0$ und im Falle geraden n auch $\neq n/2$), d. h. daß sich in bezug auf jede der Spiegelungsebenen eine spiegelungs-

---

[1]) Hierin bedeuten dann also die Funktionen $\psi^{(K)}$ und $\psi^{(-K)}$ die mit geeigneten Potenzen von ε_n multiplizierten ursprünglichen Funktionen. Ist etwa

$$(S_1')\,\psi^{(K)} = +\,\psi^{(-K)},$$

so gilt

$$(S_{m+1}')\,\psi^{(K)} = \varepsilon_n^{-2mK}\,\psi^{(-K)} \quad \text{und} \quad (S_{m+1}')\,\psi^{(-K)} = \varepsilon_n^{2mK}\,\psi^{(K)}.$$

Dann ist

$$\psi^{(K)} \pm \psi^{(-K)}$$

spiegelungssymmetrisch bzw. antisymmetrisch in bezug auf (S_1') und

$$\varepsilon_n^{mK}\,\psi^{(K)} \pm \varepsilon_n^{-mK}\,\psi^{(-K)}$$

spiegelungssymmetrisch bzw. antisymmetrisch in bezug auf (S_{m+1}').

symmetrische und eine spiegelungsantisymmetrische Linearkombination der Funktionen $\psi^{(K)}$ und $\psi^{(-K)}$ bilden läßt; und ferner, daß für $K = 0$ und im Falle geraden n auch für $K = n/2$ der Spiegelungscharakter der Funktionen $\psi^{(0)}$, $\psi^{(n/2)}$ unabhängig von der Spiegelungsebene (d. h. von m) ist.

Das bisher betrachtete Verhalten der Eigenfunktionen bezog sich auf Symmetrieoperationen, welche an der Spinverteilung vorgenommen wurden. Für uns ist indessen die Betrachtung des Verhaltens gegenüber zyklischer Vertauschung und Spiegelung der Atome von Interesse. Im Falle geraden n ziehen wir es ferner vor, die Spiegelungseigenschaften in bezug auf die Ebenen durch zwei gegenüberliegende Atome (früher als S_v bezeichnet), statt durch die Mitte gegenüberliegender Seiten (früher als S'_v bezeichnet) zu charakterisieren. (Dieses besonders im Hinblick auf die in der zweiten Abhandlung durchzuführende Behandlung des durch Substitutenten gestörten Benzols.) Der Übergang zu diesen Symmetrieoperationen ist leicht zu vollziehen. Für die zyklische Vertauschung ist er bereits in der Beziehung (13) enthalten. Da diese Beziehung für jede Slaterfunktion gilt, gilt sie auch für jede Linearkombination derselben, mithin auch für jedes $\psi^{(K)}$; also ist:

$$C\,\psi^{(K)} = (-1)^{n-1}\,(C)^{-1}\,\psi^{(K)}. \tag{23}$$

Mithin wird für eine Funktion $\psi^{(K)}$, für welche

$$(C)^{-1}\,\psi^{(K)} = \varepsilon_n^K\,\psi^{(K)}$$

gilt:

$$C\,\psi^{(K)} = (-1)^{n-1}\,\varepsilon_n^K\,\psi^{(K)},$$

d. h.

$$C\,\psi^{(K)} = \varepsilon_n^K\,\psi^{(K)} \quad \text{für ungerades } n \tag{23a}$$

und

$$C\,\psi^{(K)} = -\varepsilon_n\,\psi^{(K)} = \varepsilon^{n/2+K}\,\psi^{(K)} \text{ für gerades } n. \tag{23b}$$

Wir schreiben deshalb:

$$\psi^{(K)} \equiv \psi^K \qquad \text{für ungerades } n \tag{24a}$$

und

$$\psi^{(K)} \equiv \psi^{n/2+K} \quad \text{für gerades } n; \tag{24b}$$

dann gibt der uneingeklammerte Index die Potenzen von ε_n an, mit welchen sich die Funktionen ψ^K bei zyklischer Vertauschung der Atome multiplizieren; vorher gab der eingeklammerte Index (K) die Potenzen von ε_n mit den negativen Zeichen an, mit denen sich die Funktionen $\psi^{(K)}$ bei zyklischer Vertauschung der Spins multiplizieren.

Wir deuten den Charakter einer Eigenfunktion (oder Terms) in bezug auf (C) durch (ε_n^K), den in bezug auf C durch ε_n^K (ohne Klammer) an. Es gilt dann also für den Charakter eines Terms:

$$(\varepsilon_n^K) \equiv \varepsilon_n^K \quad \text{für ungerades } n \tag{25a}$$

$$(\varepsilon_n^K) \equiv \varepsilon_n^{n/2+K} \quad \text{für gerades } n. \tag{25b}$$

Wir bezeichnen ferner einen zweifach entarteten Term mit

$$(\varepsilon_n^K, \varepsilon_n^{-K}) \equiv \varepsilon_n^K, \varepsilon_n^{-K};\ K \neq 0 \text{ für } n \text{ ungerade}, \tag{25c}$$

$$(\varepsilon_n^K, \varepsilon_n^{-K}) \equiv \varepsilon_n^{n/2+K}, \varepsilon^{-(n/2+K)};\ K \neq 0, n/2 \text{ für } n \text{ gerade}. \tag{25d}$$

So haben wir beispielsweise für $n = 3$ in bezug auf zyklische Vertauschung die Termcharaktere

$$(\varepsilon_3^0) \equiv \varepsilon_3^0;\ (\varepsilon_3^1, \varepsilon_3^{-1}) \equiv \varepsilon_3^1, \varepsilon_3^{-1}$$

und für $n = 6$

$$(\varepsilon_6^0) \equiv \varepsilon_6^3;\ (\varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}) \equiv \varepsilon_6^3, \varepsilon_6^{-2};\ (\varepsilon_6^2, \varepsilon_6^{-2}) \equiv \varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1};\ (\varepsilon_6^3) \equiv \varepsilon_6^0.$$

Was die Spiegelung anbetrifft, so findet man ähnlich wie bei (13), daß allgemein gilt[1]):

$$S_m' \varphi_\mu = (-1)^{\frac{n-1}{2}} (S_m') \varphi_\mu \text{ für ungerades } n, \tag{26a}$$

$$= (S_m') \varphi_\mu$$

$$S_m' \varphi_\mu = (-1)^{n/2} (S_m') \varphi_\mu \quad \text{für gerades } n \tag{26b}$$

(bei beliebigem m).

Dabei bedeutet S_m' die Spiegelung an der Ebene durch die Mitte der Verbindungslinie der Atome $m-1$ und m und durch die Mitte des Ringes. Für die Spiegelungen S_m' gilt wieder analog (21):

$$S_{m+1}' = C^{2m} S_1' \tag{27}$$

und somit:

$$S_{m+1}' \psi^K = \varepsilon_n^{2mK} S_1' \psi^K, \tag{27a}$$

also speziell für $K = 0$ (und bei geradem n für $K = n/2$):

$$S_{m+1}' \psi^0 = S_1' \psi^0, \tag{27b}$$

$$S_{m+1}' \psi^{n/2} = S_1' \psi^{n/2} \tag{27c}$$

für alle m.

---

[1]) Es ist

$$S_1' \cdot \varphi_{\gamma_1, \gamma_2, \ldots \gamma_n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_n^{\gamma_1}(1) & \psi_n^{\gamma_1}(2) & \ldots \\ \psi_{n-1}^{\gamma_2}(1) & \psi_{n-1}^{\gamma_2}(2) & \ldots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1^{\gamma_n}(1) & \psi_1^{\gamma_n}(2) & \ldots \end{vmatrix}$$

und entsprechend S_m'.

Für $K \neq 0$ (bzw. auch $K \neq n/2$) läßt sich somit stets eine in bezug auf S_m spiegelungssymmetrische und eine spiegelungsantisymmetrische Linearkombination der Funktionen ψ^K und ψ^{-K} bilden; und für $K = 0$ (bzw. auch $K = n/2$) ist der Spiegelungscharakter in bezug auf alle S'_m derselbe. Da der Energieoperator spiegelungssymmetrisch ist, so läßt sich für $K = 0$ und im Falle geraden n auch für $K = n/2$ noch ein Zerfall der Säkulardeterminante nach spiegelungssymmetrischen und -antisymmetrischen Termen erreichen.

Im Falle geraden n gehen wir schließlich noch von den Spiegelungen S'_m auf die Spiegelungen S_m an den Ebenen durch die gegenüberliegenden Atome m und $m + n/2$ über. Es gilt:

$$S_m = C \cdot S'_m. \tag{28}$$

Will man das Verhalten gegenüber S_m aus dem Verhalten gegenüber (C) und (S'_m) ableiten, so gilt also nach (28), (26b) und (23):

$$\begin{aligned} S_m &= C \cdot S'_m \\ &= (-1)^{n/2}\, C\,(S'_m) \text{ [nach (26b)]} \\ &= (-1)^{n/2}\,(-1)^{n-1}\,(C)^{-1}\,(S'_m) \text{ [nach (23)]}; \\ S_m &= (-1)^{1/2\,n-1}\,(C)^{-1}\,(S'_m). \end{aligned} \tag{29}$$

Charakterisieren wir den Spiegelungscharakter der Terme (ε_n^0), $(\varepsilon_n^{n/2})$ in bezug auf die (S'_m) durch Zufügung des $+$- bzw. $-$-Zeichens in der Klammer und von ε_n^0, $\varepsilon_n^{n/2}$ in bezug auf die S_m durch $+$ bzw. $-$ ohne Klammer, so wird nach (25b) und (29) beispielsweise für $n = 4$:

$$\left.\begin{aligned} (\varepsilon_4^0 +) &\equiv \varepsilon_4^2 - \\ (\varepsilon_4^0 -) &\equiv \varepsilon_4^2 + \\ (\varepsilon_4^2 +) &\equiv \varepsilon_4^0 + \\ (\varepsilon_4^2 -) &\equiv \varepsilon_4^0 - \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

und für $n = 6$:

$$\left.\begin{aligned} (\varepsilon_6^0 +) &\equiv \varepsilon_6^3 + \\ (\varepsilon_6^0 -) &\equiv \varepsilon_6^3 - \\ (\varepsilon_6^3 +) &\equiv \varepsilon_6^0 - \\ (\varepsilon_6^3 -) &\equiv \varepsilon_6^0 + \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Für entartete Terme ψ^K, ψ^{-K} mit $K \neq 0, n/2$ gilt wieder, daß sich durch Linearkombination in bezug auf jedes S_m eine spiegelungssymmetrische und spiegelungsantisymmetrische Eigenfunktion bilden läßt.

Zur Charakterisierung des gesamten Termcharakters schreiben wir noch den Wert des resultierenden Spins vor die ε_n-Potenzen.

Hiermit schließen wir die allgemeine Diskussion der ersten Methode ab. Die Berechnung der sich nach dieser Methode ergebenden Terme und ihrer Charaktere ist für die Fälle $n = 3, 4, 5, 6$ im Anhang durchgeführt. Die Ergebnisse werden wir im Zusammenhang mit den Resultaten der nunmehr zu behandelnden zweiten Methode diskutieren.

4. Die zweite Methode. Bei dieser Methode wird zunächst die Austauschwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt und es werden zuerst die Zustände für ein einzelnes Elektron in einem Kraftfeld von der Periodizität des Ringes untersucht, wobei dieses Kraftfeld herrührt von dem Gerüst plus den übrigen Elektronen außer dem gerade betrachteten.

Führen wir bei unserem regulären n-Eck Zylinderkoordinaten r, z, φ ein mit dem Mittelpunkt des n-Ecks als Ursprung, so ist das Potential für das herausgegriffene Elektron eine periodische Funktion von φ mit der Periode $2\pi/n$:

$$V(r, z, \varphi) = V\left(r, z, \varphi + \frac{2\pi}{n} g\right); \; g = 1, 2, \ldots, n-1. \tag{32}$$

Die zyklische Gruppe ist also eine Substitutionsgruppe der für ein Elektron gültigen skalaren Schrödingergleichung:

$$\Delta\chi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[W - V(r, z, \varphi)]\chi = 0. \tag{33}$$

Wie Bloch[1]) auf gruppentheoretischem Wege gezeigt hat, folgt hieraus, daß sich jede Eigenfunktion in der Form darstellen läßt:

$$\chi^k(r, z, \varphi) = e^{ik\varphi} u^k(r, z, \varphi), \tag{34}$$

wobei u^k eine in φ periodische Funktion mit der Periode $2\pi/n$ ist, und k eine positive oder negative ganze Zahl oder Null ist. Die Funktion χ^k multipliziert sich bei Fortschreiten um den Winkel $2\pi/n$ mit

$$e^{ik \cdot \frac{2\pi}{n}} = \varepsilon_n^k.$$

Alle Eigenfunktionen, deren k sich um ganze Vielfache von n unterscheiden, gehören zum gleichen Termsystem. Da ferner Spiegelungssymmetrie in bezug auf S', und im Falle geraden n auch auf S, besteht, so gibt es (außer für $k = pn$, und im Falle geraden n auch $k = p \cdot n/2$; $p = 0$ oder eine ganze Zahl) zu jeder Eigenfunktion χ^k eine Eigenfunktion χ^{-k}, welche zum gleichen Eigenwert gehört. In diesem Falle ist

$$\chi^k = \overline{\chi^{-k}}; \tag{34a}$$

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. 52, 555, 1928.

und ferner kann man durch Linearkombination der beiden Funktionen in bezug auf jede der Spiegelungsebenen eine spiegelungssymmetrische und spiegelungsantisymmetrische Eigenfunktion herstellen. Für $k = pn$ und im Falle geraden n auch $k = p \cdot n/2$ $(p = 0, 1, \ldots)$ sind die Eigenwerte einfach und die Eigenfunktionen durch $+$- oder $-$-Charakter in bezug auf die Spiegelung zu charakterisieren. Die Eigenfunktionen wären ferner noch durch ihren Spiegelungscharakter in bezug auf die Ebene des Ringes zu charakterisieren. Doch ist dies, da wir die Eigenfunktionen im Ring wieder durch die Eigenfunktion eines Elektrons bei einem einzelnen Atom annähern werden, wieder ohne Interesse, da durch die Voraussetzung über diese Eigenfunktion der Spiegelungscharakter in bezug auf die Ebene des Ringes bereits festgelegt ist.

Die Eigenfunktionen χ^k stellen umlaufende Elektronenwellen dar, die infolge der Periodizität in φ mit dieser Periodizität moduliert sind.

Die spezielle Form der Funktionen χ^k sowie die Eigenwerte hängen natürlich von dem Verlauf des Potentials V ab. Das Potential denken wir uns zusammengesetzt aus den überlagerten Potentialen der einzelnen Ringatome und der sie umgebenden übrigen Elektronen. Wegen der abschirmenden Wirkung dieser Elektronen wird der Potentialanteil des einzelnen Ringatoms mit dem Abstand stärker abnehmen als $1/r$. Der Potentialverlauf wird also in der Nähe der Ringatome Minima aufweisen. Sind diese Minima tief, so läßt sich ein von Bloch, l. c., angegebenes Näherungsverfahren zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen anwenden, das die Lösungen aus den zum tiefsten Eigenwert des Elektrons beim einzelnen Atom gehörigen Lösungen konstruiert. Hierbei wird die Überlagerung der Potentialfelder der einzelnen Atome als Störung behandelt. Berücksichtigt man wegen des schnellen Abfalles des Potentials und der einzelnen Eigenfunktionen nur die Wechselwirkung zwischen den Potentialfeldern und Eigenfunktionen benachbarter Atome, so ergibt die Blochsche Methode folgendes Resultat für die Eigenwerte W, wenn W_0 der zum einzelnen Elektron beim einzelnen Atom gehörige tiefste Eigenwert ist:

$$W^k = W_0 - \alpha - 2\beta \cos \frac{2\pi k}{n}, \quad k = 0, 1, \ldots, n-1. \tag{35}$$

Die zu k und $k' = n - k$ gehörenden Eigenwerte sind gleich. Es sind also alle Eigenwerte außer dem zu $k = 0$, und im Falle geraden n auch zu $k = n/2$ gehörigen Eigenwert zweifach entartet.

α und β sind zwei Konstanten, die sich aus der Überlagerung der Potentiale und Eigenfunktionen benachbarter Atome in folgender Weise berechnen.

Ist V der wirkliche Potentialverlauf und $U_f(r, z, \varphi)$ der gedachte Potentialverlauf für das f-te Atom allein, ferner $\psi^0\left(r, z, \varphi - \frac{2\pi}{n} f\right) = \psi_f^0(r, z, \varphi)$ *die* Eigenfunktion für diesen gedachten Potentialverlauf, welche zum tiefsten Eigenwert W_0 gehört, so ist:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= -\iiint [V - U_f]\, \psi_f^{0\,2}\, r\, dr\, dz\, d\varphi, \\ \beta &= -\iiint [V - U_f]\, \psi_f^0\, \psi_{f+1}^0\, r\, dr\, dz\, d\varphi. \end{aligned}\right\} \quad (35\,a)$$

Da $V - U_f$ negative Werte hat, so ist $\alpha > 0$. Es stellt $-\alpha$ die potentielle Energie der ungestörten Ladungsverteilung des beim einzelnen Atom f befindlichen Elektrons im Felde der Nachbaratome dar. Die Größe β ist ebenfalls > 0, wenn die Funktion ψ_f^0 keinen Knoten für $\varphi = \frac{2\pi}{n} f$ hat, hingegen < 0, wenn ψ_f^0 einen Knoten für diesen Wert von φ hat. Es wird also $\beta > 0$ sein, wenn wir es mit $[p]_h$-, $[p]$- oder $[s]$-Elektronen zu tun haben, hingegen $\beta < 0$ für $[p]_v$-Elektronen (vgl. S. 217). Im ersteren Falle nehmen also die Eigenwerte in der Reihenfolge

$$\left.\begin{aligned} k = 0, \quad & 1, \quad 2, \quad \ldots, \quad \frac{n-1}{2} \\ & n-1, \quad n-2, \quad \ldots, \quad \frac{n+1}{2} \end{aligned}\right\} \text{für ungerades } n \quad (35\,b)$$

$$\left.\begin{aligned} \text{und} \quad k = 0, \quad & 1, \quad 2, \quad \ldots, \quad \frac{n}{2} \\ & n-1, \quad n-2 \end{aligned}\right\} \text{für gerades } n \quad (35\,c)$$

zu. Im zweiten Falle ($\beta < 0$) ist die Reihenfolge umgekehrt, so daß dann $k = 0$ den höchsten Eigenwert ergibt.

Die zum Eigenwert W^k gehörige Eigenfunktion lautet (die Argumente r, z in ψ^0 lassen wir der Kürze halber fort):

$$\left.\begin{aligned} \chi^k(r, z, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{n}}\Big[\varepsilon_n^0\, \psi^0(\varphi) + \varepsilon_n^k\, \psi^0\Big(\varphi - \frac{2\pi}{n}\Big) \\ &\quad + \cdots + \varepsilon_n^{fk}\, \psi^0\Big(\varphi - \frac{2\pi}{n} f\Big) \\ &\quad + \cdots + \varepsilon_n^{(n-1)k}\, \psi^0\Big(\varphi - \frac{2\pi}{n}(n-1)\Big)\Big] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{f=0}^{n-1} \varepsilon_n^{fk}\, \psi^0\Big(\varphi - \frac{2\pi}{n} f\Big) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{f=0}^{n-1} \varepsilon_n^{fk}\, \psi_f^0(\varphi); \end{aligned}\right\} \quad (36)$$

sie multipliziert sich beim Fortschreiten um den Winkel $2\pi/n$ mit ε_n^k.

Die zu k und $k' = n - k$ gehörigen Eigenfunktionen ($k \neq 0$ für ungerades n; $k \neq 0,\ n/2$ für gerades n) sind konjugiert komplex, und gehören zum selben Eigenwert. Die zu $k = 0$, und im Falle geraden n auch zu $k = n/2$ gehörigen Eigenfunktionen sind reell. Anstatt k von 0 bis $n - 1$ laufen zu lassen, ist es zweckmäßig, im Falle n ungerade für die Werte von $k > \frac{n-1}{2}$ und im Falle n gerade für die Werte $k > n/2$ negative Werte von k einzuführen, und somit die Eigenwerte und Eigenfunktionen zu bezeichnen durch:

$$\left.\begin{aligned} k &= 0,\ \pm 1,\ \pm 2, \qquad \pm\frac{n-1}{2} && \text{für ungerades } n,\\ k &= 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \pm\left(\frac{n}{2}-1\right),\ +\frac{n}{2} && \text{für gerades } n. \end{aligned}\right\} \tag{36a}$$

Die Zahl der durch die benutzte Näherung erhaltenen Eigenwerte (doppelte Eigenwerte doppelt gerechnet) ist stets n.

Die Eigenfunktionen besitzen folgende Spiegelungseigenschaften. In bezug auf die Spiegelung an der Ringebene (Vertauschung von z mit $-z$) ist die Spiegelungseigenschaft für alle Eigenfunktionen gleich derjenigen von ψ^0. Also — für $[p]_h$-Elektronen und + für die übrigen in Betracht kommenden Fälle. In bezug auf die Spiegelungen S (Ersatz von $+\varphi$ durch $-\varphi$) haben die Funktionen χ^0 und im Falle geraden n auch $\chi^{n/2}$ den Charakter von ψ^0; also — für ein $[p]_\pi$-Elektron und + für die übrigen in Betracht kommenden Fälle. Die Funktionen χ^k und χ^{-k} ($k \neq 0,\ n/2$) gehen bei der Spiegelung S an der Ebene durch das Atom $f = 0$ ineinander über, wenn ψ^0 +-Charakter hat; sie gehen in ihr Negatives über, wenn ψ^0 —-Charakter hat.

Nunmehr ist die Austauschwirkung zwischen den Elektronen zu berücksichtigen. Das geschieht in ähnlicher Weise, wie das von den Elektronen in einem Atom bekannt ist. Man denkt sich die durch die k-Werte charakterisierten Elektronenzustände in ihrer energetischen Reihenfolge besetzt, unter Berücksichtigung der Resonanzeffekte und des Pauliprinzips. Auf diese Weise entstehen, ähnlich wie beim Atom bei sukzessiver Auffüllung der k-Zustände, abgeschlossene Elektronengruppen. Die durch eine bestimmte Besetzung der durch die Werte von k charakterisierten Elektronenzustände entstehenden Terme lassen sich in ähnlicher Weise bestimmen wie in einem Atom. Wegen des Pauliprinzips kann jeder Zustand k nicht mehr als zweimal besetzt werden.

Die entstehenden Terme sind erstens charakterisiert durch einen resultierenden Wert $K = \sum k$, wobei die Summe über diejenigen Zustände zu erstrecken ist, die besetzt sind. Zu verschiedenen Werten von K gehörige Terme kombinieren nicht miteinander, solange der Energieoperator die Symmetrie des Ringes besitzt. K charakterisiert also ein Termsystem. Jede zum System K gehörige Eigenfunktion multipliziert sich bei Ersatz von φ durch $\varphi + 2\pi/n$ mit ε_n^K. Ist $K \not\equiv 0$ und im Falle geraden n auch $K \not\equiv n/2$, so gehört zu jedem Term des Systems K ein energetisch gleicher Term des Systems $-K$. Aus den beiden zugehörigen zueinander konjugiert komplexen Eigenfunktionen läßt sich stets eine spiegelungssymmetrische und eine spiegelungsantisymmetrische in bezug auf irgendeine der zur Ringebene senkrechten Spiegelungsebenen S bilden.

Ist $K = 0$ und im Falle geraden n auch $K = n/2$, so haben wir zwischen Termen $\varepsilon_n^0 +$ und $\varepsilon_n^0 -$ bzw. $\varepsilon_n^{n/2} +$ und $\varepsilon_n^{n/2} -$ zu unterscheiden, wobei $+$ und $-$ den Spiegelungscharakter in bezug auf S angibt. $+$- und $-$-Terme kombinieren nicht miteinander, so lange der Energieoperator die Spiegelungssymmetrie besitzt. Im Falle geraden n beziehen wir den Spiegelungscharakter stets auf die Ebenen durch gegenüberliegende Atome.

Die entstehenden Terme sind weiter charakterisiert durch den Wert des zugehörigen resultierenden Spins s. Zu verschiedenen Werten von s gehörige Terme kombinieren nicht miteinander, solange die Wechselwirkung zwischen Spin und „Elektronenbewegung" vernachlässigt wird.

Die Ableitung der bei einer gegebenen Besetzung der k-Zustände sich ergebenden Terme möge an einem Beispiel erläutert werden. Es sollen beispielsweise die Terme bestimmt werden, welche entstehen, wenn (für $n = 5$) folgende Besetzung der k-Zustände mit 5 Elektronen vorliegt:

$$k = 0, 0, |1|, |1|, |2|;$$

ohne Berücksichtigung des Elektronenaustausches gehören wegen der Entartung der k-Zustände zur gleichen Energie die Besetzungen:

$$\left.\begin{array}{ll}
k = 0, 0, 1, 1, 2; & K = +4 \equiv -1, \\
k = 0, 0, -1, -1, -2; & K = -4 \equiv 1, \\
k = 0, 0, \quad 1, -1, \quad 2; & K = +2, \\
k = 0, 0, -1, \quad 1, -2; & K = -2, \\
k = 0, 0, \quad 1, \quad 1, -2; & K = 0, \\
k = 0, 0, -1, -1, \quad 2; & K = 0.
\end{array}\right\} \tag{37}$$

Indem man die Austauschwirkung zwischen den Elektronen als klein ansieht, hat man als Ausgangsfunktionen für die Störungsrechnung der spinfreien Schrödingergleichung die Produkte

$$\chi^0(1)\,\chi^0(2)\,\chi^1(3)\,\chi^1(4)\,\chi^2(5),$$
$$\chi^0(1)\,\chi^0(2)\,\chi^{-1}(3)\,\chi^{-1}(4)\,\chi^{-1}(5)$$

usw. und alle diejenigen, welche aus ihnen durch Permutationen der Elektronen hervorgehen. Jede dieser Funktionen multipliziert sich bei der Substitution $\varphi \to \varphi + 2\pi/n$ mit ε_n^K $(K = \sum k)$. Also tut dies auch jede Linearkombination von Funktionen, welche zum gleichen K gehören. Da Funktionen mit verschiedenem K nicht kombinieren, zerfällt das Säkularproblem zunächst nach Werten von K, wie sie hinter die den verschiedenen Besetzungen entsprechenden k-Verteilungen angeschrieben sind. Innerhalb jedes dieser Säkularprobleme sind diejenigen Lösungen aufzusuchen, welche unter Berücksichtigung des Spins dem Pauliprinzip genügen. Zu ihrer Gewinnung kann man unter Vernächlässigung der Wechselwirkung zwischen Spin und „Elektronenbewegung" das Slatersche Verfahren anwenden. Man denkt sich ein Magnetfeld eingeschaltet und charakterisiert jede Eigenfunktion $\chi^k(i)$ noch durch die Komponente des Spins in Richtung des Magnetfeldes, so daß man zwei Funktionen

$$\chi^{k\alpha}(i), \quad \chi^{k\beta}(i)$$

erhält. Aus diesen Funktionen bildet man die zu einer bestimmten Besetzung gehörigen, in allen Elektronen antisymmetrischen Linearkombinationen:

$$\psi(k_1\gamma_1, k_2\gamma_2, \ldots, k_5\gamma_5) = \frac{1}{\sqrt{5!}} \begin{vmatrix} \chi^{k_1\gamma_1}(1) & \chi^{k_1\gamma_1}(2) & \ldots & \chi^{k_1\gamma_1}(5) \\ \chi^{k_2\gamma_2}(2) & \chi^{k_2\gamma_2}(2) & \ldots & \chi^{k_2\gamma_2}(5) \\ \vdots & \vdots & \vdots\vdots & \vdots \\ \chi^{k_5\gamma_5}(1) & \chi^{k_5\gamma_5}(2) & \ldots & \chi^{k_5\gamma_5}(5) \end{vmatrix}, \quad (38)$$

wobei $k_1, k_2, \ldots, k_5$ die besetzten k-Zustände und $\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_5$ entweder gleich α oder β sind. Dabei kann unter den k_i-Werten ein bestimmter Wert nicht mehr als zweimal vorkommen. Sind zwei der k_i-Werte gleich, so ist notwendig für eine der ihnen entsprechenden Zeilen $\gamma_i = \alpha$ und für die andere $\gamma_i = \beta$ (Vertauschung von Zeilen liefert natürlich keine neue Funktion). Das Säkularproblem zerfällt dann nach Werten der resultierenden Spinkomponente σ. Für $K = -1$ gibt es nur zwei solche Slaterfunktionen (38), nämlich:

$$\psi(0\alpha,\ 0\beta,\ 1\alpha,\ 1\beta,\ 2\alpha) \quad \text{und} \quad \psi(0\alpha,\ 0\beta,\ 1\alpha,\ 1\beta,\ 2\beta),$$

von denen die erste zur resultierenden Spinkomponente $\sigma = \frac{1}{2}$, die zweite zu $\sigma = -\frac{1}{2}$ gehört. Das Säkularproblem zerfällt also in zwei einreihige,

welche für verschwindendes Magnetfeld denselben Eigenwert haben. $K = -1$ liefert also

einen $\frac{1}{2}\,\varepsilon_5^{-1}$-(Dublett)term.

Ebenso liefert $K = 1$

einen $\frac{1}{2}\,\varepsilon_5^{1}$-(Dublett)term.

Die Terme sind entartet und wir schreiben deshalb:

$$\tfrac{1}{2}\,\varepsilon_5^{1},\ \varepsilon_5^{-1}.$$

Für $K = +2$ gibt es folgende Slaterfunktionen:

Zu $\sigma = \frac{3}{2}$: $\psi(0\alpha,\ 0\beta,\ 1\alpha,\ -1\alpha,\ 2\alpha)$.

Zu $\sigma = \frac{1}{2}$: $\psi(0\alpha,\ 0\beta,\ 1\alpha,\ -1\alpha,\ 2\beta)$,
$\psi(0\alpha,\ 0\beta,\ 1\alpha,\ -1\beta,\ 2\alpha)$,
$\psi(0\alpha,\ 0\beta,\ 1\beta,\ -1\alpha,\ 2\alpha)$.

Zu $\sigma = -\frac{3}{2}$: $\psi(0\alpha,\ 0\beta,\ 1\beta,\ -1\beta,\ 2\beta)$.

Zu $\sigma = -\frac{1}{2}$: $\psi(0\alpha,\ 0\beta,\ 1\beta,\ -1\beta,\ 2\alpha)$,
$\psi(0\alpha,\ 0\beta,\ 1\beta,\ -1\alpha,\ 2\beta)$,
$\psi(0\alpha,\ 0\beta,\ 1\alpha,\ -1\beta,\ -2\alpha)$.

Man braucht zur Lösung etwa nur die Funktionen für positive σ zu betrachten; man erhält

einen $\frac{3}{2}\,\varepsilon_5^{2}$-(Quartett)term ($s = \frac{3}{2},\ \sigma = \pm\frac{3}{2},\ \pm\frac{1}{2}$)

und

zwei $\frac{1}{2}\,\varepsilon_5^{2}$-(Dublett)terme ($s = \frac{1}{2},\ \sigma = \pm\frac{1}{2}$).

Ebenso erhält man für $K = -2$:

einen $\frac{3}{2}\,\varepsilon_5^{-2}$-(Quartett)term

und

zwei $\frac{1}{2}\,\varepsilon_5^{-2}$-(Dublett)terme.

Dabei sind die Terme $\frac{3}{2}\,\varepsilon_5^{2}$ und $\frac{3}{2}\,\varepsilon_5^{-2}$, sowie $\frac{1}{2}\,\varepsilon_5^{1}$ und $\frac{1}{2}\,\varepsilon_5^{-1}$ entartet. Wir schreiben deshalb:

$$\tfrac{3}{2}\,\varepsilon_5^{2},\ \varepsilon_5^{-2},\quad \text{zwei Terme } \tfrac{1}{2}\,\varepsilon_5^{2},\ \varepsilon_5^{-2}.$$

Es bleibt noch der Fall $K = 0$. Hier gibt es folgende Slaterfunktionen:

Zu $\sigma = \frac{1}{2}$: $\psi(0\alpha,\ 0\beta,\ 1\alpha,\ 1\beta,\ -2\alpha)$,
$\psi(0\alpha,\ 0\beta,\ -1\alpha,\ -1\beta,\ 2\alpha)$.

Zu $\sigma = -\frac{1}{2}$: $\psi(0\alpha,\ 0\beta,\ 1\alpha,\ 1\beta,\ -2\beta)$,
$\psi(0\alpha,\ 0\beta,\ -1\beta,\ -1\alpha,\ 2\beta)$.

Man braucht zur Lösung wieder nur die Funktionen etwa für posives σ zu betrachten. Die beiden zu $\sigma = \frac{1}{2}$ gehörigen Funktionen gehen bei Spiegelung (ebenso wie die beiden zu $\sigma = -\frac{1}{2}$) auseinander hervor. (Man denke sich etwa die Spins in Richtung senkrecht zum Ring orientiert.) Es läßt sich also aus ihnen eine spiegelungssymmetrische und eine spiegelungsantisymmetrische Linearkombination bilden, die nicht miteinander kombinieren. Man erhält also:

$$\text{einen } \tfrac{1}{2}\,\varepsilon_5^0 + \text{-(Dublett)term } (s = \tfrac{1}{2},\ \sigma = \pm\tfrac{1}{2}),$$
$$\text{einen } \tfrac{1}{2}\,\varepsilon_5^0 - \text{-(Dublett)term } (s = \tfrac{1}{2},\ \sigma = \pm\tfrac{1}{2}).$$

Insgesamt haben wir also aus der Besetzung

$$k = 0{,}0,\ |1|,\ |1|,\ |2|$$

folgende Terme erhalten:

$$\text{Zwei Terme } \left\{\begin{array}{l} \tfrac{1}{2}\,\varepsilon_5^1,\ \varepsilon_5^{-1}, \\ \tfrac{3}{2}\,\varepsilon_5^2,\ \varepsilon_5^{-2}. \\ \tfrac{1}{2}\,\varepsilon_5^2,\ \varepsilon_5^{-2}, \\ \tfrac{1}{2}\,\varepsilon_5^0\ +, \\ \tfrac{1}{2}\,\varepsilon_5^0\ -. \end{array}\right. \qquad (89)$$

Man sieht übrigens, wie das von der Behandlung der Atome geläufig ist, daß man die abgeschlossene Elektronengruppe $k = 0{,}0$ für die Bestimmung der Terme gar nicht zu berücksichtigen braucht.

Es ist für dies Verfahren ferner gleichgültig, ob die Zahl N der Elektronen mit der Zahl n der Ringatome übereinstimmt oder nicht.

In der Weise, wie dies hier an einem Beispiel durchgeführt wurde, kann man alle Terme bestimmen, welche bei gegebenen n und N durch das Blochsche Näherungsverfahren erhalten werden. Im Falle $N = n$ erhält man insgesamt $\frac{(2n)!}{(n!)^2}$ Terme, wenn jeder Term so vielfach gezählt wird, als seine Vielfachheit beträgt[1]).

[1]) Man hat nämlich ohne Spin n zu besetzende Zustände. Durch den Spin verdoppelt sich die Zahl der Zustände auf $2n$. Auf diese $2n$ Zustände hat man n Elektronen zu verteilen. Das ist auf $\binom{2n}{n} = \frac{(2n)!}{n!}$ Weisen möglich; von den dadurch erhaltenen Funktionen hat man alle in allen Elektronen antisymmetrischen Linearkombinationen zu bilden. Jede dieser Linearkombinationen geht bei irgendeiner der $n!$ Permutationen der Elektronen in sich oder in ihr Negatives über. Also gibt es $\frac{(2n)!}{n!}\,\frac{1}{n!} = \frac{(2n)!}{(n!)^2}$ verschiedene antisymmetrische (Slater-) Funktionen und damit Terme.

Demgegenüber erhält man nach der ersten Methode nur 2^n Terme. Würde man bei dieser die von Slater als „polare Zustände" bezeichneten Zustände, d. h. solche Zustände, bei welchen ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen *zwei* Elektronen sich bei einem Atom im tiefsten Zustand befinden, mitberücksichtigen, so würde man ebenfalls $\frac{(2n)!}{(n!)^2}$ Terme erhalten[1]).

Um die energetische Reihenfolge der Terme, welche aus einer gegebenen Besetzung entstehen, zu erhalten, wäre es nötig, das Säkularproblem für diese Besetzung wirklich zu lösen. Das Resultat wird von dem speziellen Verlauf von V abhängen, und läßt sich daher nicht allgemein angeben, wenngleich sich darüber durch eingehendere Diskussion bei bestimmten Voraussetzungen über den Potentialverlauf und die Eigenfunktionen ψ_r^0 Aussagen gewinnen ließen. Die Frage ist aber für uns ohne größere Bedeutung, wir sehen deshalb von einer solchen Diskussion ab.

Dagegen ist von wesentlicher Bedeutung für uns die energetische Reihenfolge der Gesamtheiten von Termen, welche aus verschiedenen Besetzungen der k-Zustände entstehen. Im Gültigkeitsbereich des hier angewendeten Näherungsverfahrens dürfen sich ja Terme, welche aus verschiedenen Besetzungen (eine Besetzung charakterisiert durch die Absolutwerte der k) hervorgehen, nicht überschneiden.

Diese Reihenfolge hängt wesentlich davon ab, welches das Vorzeichen von β [vgl. (35a)] ist, und dies wiederum ist dadurch bestimmt, ob wir es mit $[p]_h$-, $[p]$-, $[s]$-Elektronen einerseits oder $[p]_v$-Elektronen andererseits zu tun haben.

In der folgenden Diskussion setzen wir $\beta > 0$ voraus, schließen also den Fall von $[p]_v$-Elektronen aus. Dann ist $k = 0$ der tiefste k-Zustand, und es gilt die durch (35b, c) gegebene Reihenfolge. Wir werden später eine heuristische Begründung für diese Voraussetzung aus dem Verhalten der 6 nicht in Einfachbindungen unterzubringende Elektronen enthaltenden 5-Ringe geben.

Die Bestimmung der für die Fälle $N = n = 3, 4, 5, 6$ sich ergebenden Terme führen wir im einzelnen hier nicht aus. Wir geben im folgenden Abschnitt nur die Resultate.

5. Die Resultate der beiden Näherungsverfahren; Vergleich und Diskussion. Im folgenden geben wir zunächst in den Fig. 1 bis 4 eine Übersicht über

[1]) Die zum Beweis hierfür notwendige Überlegung ist ganz analog wie die in der vorigen Anmerkung angestellte. Es treten an Stelle der „Zustände" in der dortigen Überlegung hier die „Plätze" (Atome).

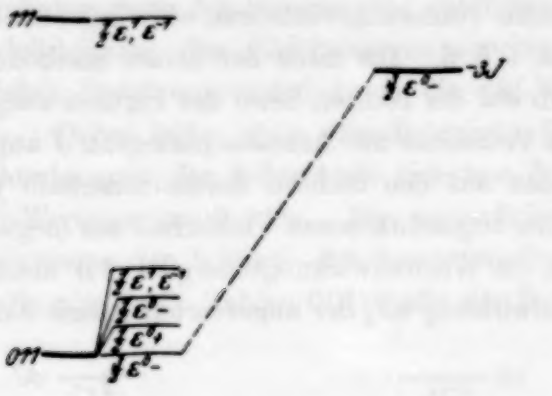


Fig. 1. Terme für $n = 3$.

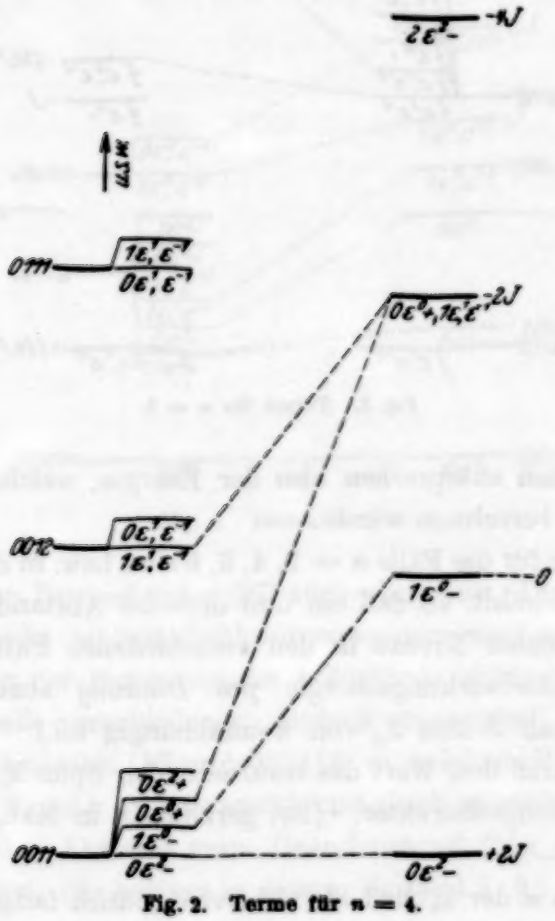


Fig. 2. Terme für $n = 4$.

die nach den beiden Näherungsverfahren sich ergebenden Terme für die Fälle $N = n = 3, 4, 5, 6$. Die nach der ersten Methode sich ergebenden Terme sind jeweils auf der rechten Seite der Figuren aufgetragen. Da ihre Abstände sich als Vielfaches des Austauschintegrals J angeben lassen, sind die Termdifferenzen auf den rechten Seiten innerhalb jeder Figur maßstäblich. Die rechts angeschriebenen Vielfachen des (negativen) Austauschintegrals J stellen die Wechselwirkungsenergien ΔW abzüglich der elektrostatischen Wechselwirkung nJ_0 der ungestörten Atome dar. Die durch Null

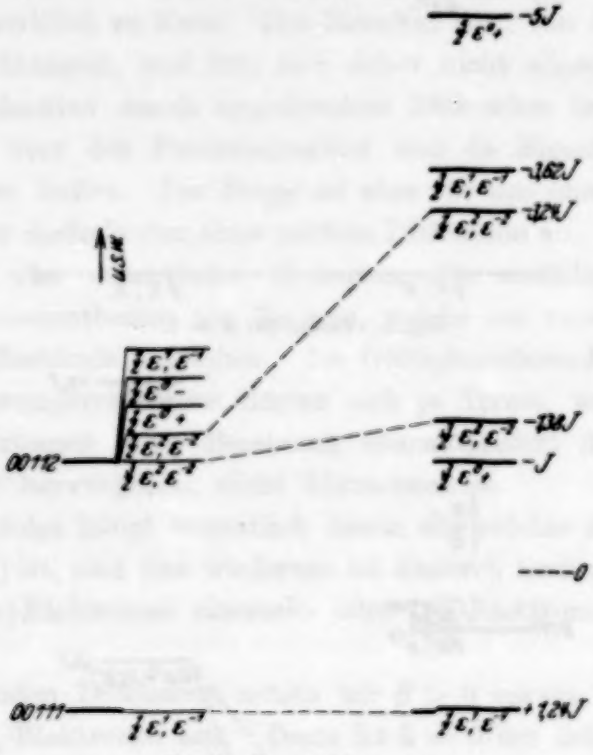


Fig. 3. Terme für $n = 5$.

bezeichneten Höhen entsprechen also der Energie, welche ohne den Austauscheffekt sich berechnen würde.

Die Maßstäbe für die Fälle $n = 3, 4, 5, 6$ sind bzw. in den Verhältnissen $1/3 : 1/4 : 1/5 : 1/6$ gewählt, so daß ein und derselbe Abstand von dem durch Null gekennzeichneten Niveau in den verschiedenen Fällen den gleichen Betrag der Wechselwirkungsenergie *pro Bindung* abzulesen gestattet. (Vorausgesetzt, daß J und J_0 von n unabhängig sei.) Die Terme sind charakterisiert durch den Wert des resultierenden Spins s, ihre ε_n-Potenz[1]) und ihren Spiegelungscharakter. (Bei geradem n in bezug auf S.)

[1]) Die Indizes n der ε_n sind als selbstverständlich fortgelassen.

Ganz auf der linken Seite der Figuren sind die Terme aufgetragen, die sich ohne Berücksichtigung des Elektronenaustausches durch die verschiedenen möglichen Besetzungen der durch die $|k|$-Werte bestimmten Zustände ergeben. Dabei fallen stets alle diejenigen Terme zusammen, für welche die Besetzungen der k-Zustände sich nur durch verschiedene Vorzeichen der k-Werte unterscheiden. Die angeschriebenen Zahlen bedeuten die Absolutwerte der k-Werte der besetzten Zustände; also beispielsweise im Falle $n = 5$ die Zahlen 00112 alle die Besetzungen, die im

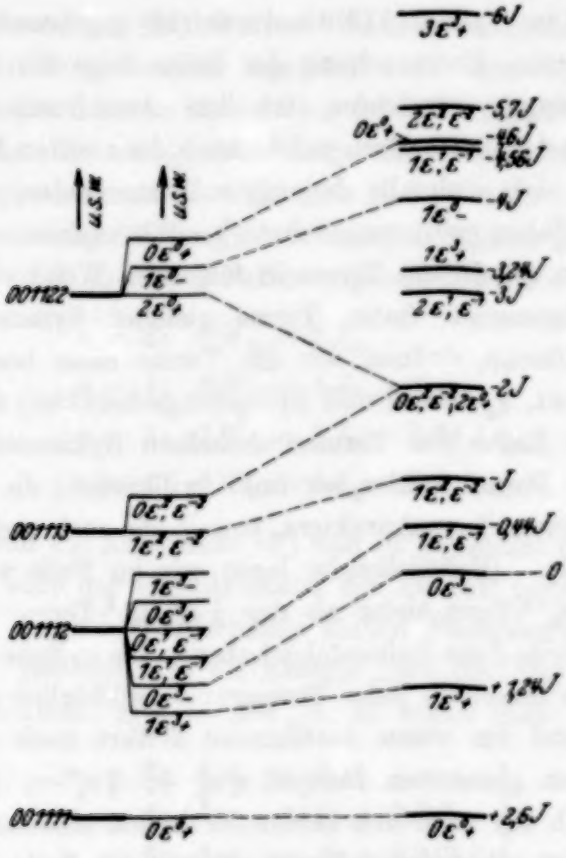


Fig. 4. Terme für $n = 6$.

oben behandelten Beispiel unter (37) angegeben sind. Die Anordnung dieser Terme kann nicht maßstäblich vorgenommen werden, da die Größen W_0, α, β als von der Besetzung der k-Zustände abhängig anzusehen sind. Lediglich im Falle verschiedener „einfach angeregter" Zustände, wie für $n = 6$ der Zustände 001112 und 001113, in welchem W_0, α, β für die Zustände mit $k = 2$ und $k = 3$ als annähernd gleich angesehen werden können, kann der relative Abstand vom Grundzustand (hier 001111) nach (35) angegeben werden. (Er beträgt in diesem Beispiel 2 : 3.)

Der Abstand der Terme ist daher im übrigen willkürlich eingezeichnet. Es ist ferner der tiefste Term willkürlich in gleicher Höhe wie der tiefste nach der ersten Methode erhaltene Term gelegt. Wir haben darauf verzichtet, alle Terme einzuzeichnen. Dies ist lediglich im Falle $n = 3$ geschehen. In den übrigen Fällen $n = 4, 5, 6$ sind nur die tieferen Terme eingetragen.

In der zweiten Termreihe von links finden sich die Terme, welche sich aus denen der soeben besprochenen Termreihe durch Berücksichtigung des Elektronenaustausches ergeben. Die aus einer bestimmten Besetzung der k-Zustände entstehenden Terme sind mit dieser verbunden, also beispielsweise für $n = 5$ im Falle 00112 die durch (39) gegebenen Terme.

Da wir auf eine Untersuchung der Reihenfolge der Terme innerhalb solcher Termgruppen verzichten, ist ihre Anordnung folgendermaßen getroffen. Unter den Zuständen, welche nach der zweiten Methode erhalten werden, müssen sich auch alle diejenigen Terme finden, welche die erste Methode liefert [aber nicht umgekehrt[1])]. Wir ordnen nun die aus den beiden Methoden erhaltenen Terme in folgender Weise einander zu. Da nach einem allgemeinen Satze Terme gleicher Symmetrie sich nicht überschneiden können, ordnen wir die Terme eines bestimmten Termcharakters (s-Wert, ε_η-Potenz und Spiegelungscharakter) der rechten Seite in aufsteigender Reihe den Termen desselben Symmetriecharakters der linken Seite zu. Ferner wählen wir links (willkürlich) die Reihenfolge für Terme verschiedenen Termcharakters, soweit sie auch rechts vorkommen, ebenso wie rechts. (Beispielsweise legen wir im Falle $n = 5$ für 00112 links den $\frac{3}{2}\,\varepsilon_5^2$, ε_5^{-2}-Term tiefer als den $\frac{1}{2}\,\varepsilon_5^2$, ε_5^{-2}-Term, weil die Terme auf der rechten Seite diese Reihenfolge haben.) Die so links übrigbleibenden Terme sind dann innerhalb jeder Termgruppe willkürlich nach steigenden Werten von s und für einen bestimmten s-Wert nach ε_η-Potenzen geordnet. (In dem genannten Beispiel $\frac{1}{2}\,\varepsilon_5^0\,+$, $\frac{1}{2}\,\varepsilon_5^0\,-$, $\frac{1}{2}\,\varepsilon_5^1$, ε_5^{-1}.)

Ein Vergleich der nach den beiden Methoden erhaltenen Terme zeigt zunächst, daß fast alle tieferen Terme der rechten Seite auch unter den tieferen Termen der linken Seite enthalten sind; daß aber umgekehrt auf der linken Seite schon unter den tieferen Termen eine Reihe von Termen auftreten, die man rechts nicht vorfindet. So fehlt beispielsweise bei $n = 4$ rechts bereits ein Term, $0\,\varepsilon^2\,+$, der links aus derjenigen Besetzung (0011) hervorgeht, welche die tiefste Energie hat. Bei $n = 3, 4, 6$ fehlen rechts Terme, die links aus den Besetzungen mit der zweittiefsten Energie hervorgehen.

[1]) Aus den Figuren wird das nur für $n = 3$ ersichtlich, da wir in den anderen Fällen links nur die tieferen Terme eingetragen haben.

Wenden wir uns nun zur Betrachtung der tiefsten Terme (Grundzustände). Für $n = 3, 5, 6$ ergeben beide Verfahren denselben Grundterm. Im Falle $n = 4$ ist der nach der ersten Methode erhaltene Grundterm unter den aus der energetisch tiefsten Besetzung 0011 hervorgehenden enthalten. Ob er der tiefste ist, ist besonders zu untersuchen. Bei Zugrundelegung der Blochschen Funktionen (36) ergibt eine Untersuchung, auf deren Wiedergabe wir verzichten, in erster Näherung folgendes für die Lage der 4 aus der Besetzung 0011 entstehenden Terme: Die Terme fallen paarweise zusammen, und zwar $0\,\varepsilon^0 +$ mit $0\,\varepsilon^2 +$, und $0\,\varepsilon^2 -$ mit $1\,\varepsilon^0 -$. Dabei liegt das zweite Paar tiefer als das erste. Welcher der beiden Terme $0\,\varepsilon^2 -$ und $1\,\varepsilon^2 -$ in Wirklichkeit tiefer liegt, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Abgesehen hiervon liefern aber beide Verfahren stets denselben Grundterm. Über die energetische Lage der Grundterme für die verschiedenen Ringsysteme macht nur die erste Methode eine einfache Aussage. Die (im Anhang durchgeführten) Berechnungen ergeben für die Wechselwirkungsenergien ΔW in den 4 Fällen folgende Energiewerte:

$$\begin{aligned} n = 3&: \ \Delta W_3 = 3\,J_0, \\ n = 4&: \ \Delta W_4 = 4\,J_0 + 2\,J, \\ n = 5&: \ \Delta W_5 = 5\,J_0 + 1{,}24\,J, \\ n = 6&: \ \Delta W_6 = 6\,J_0 + 2{,}6\,J, \end{aligned}$$

wo J_0 und J durch die Ausdrücke (6′) und (6″) gegeben sind. Da $J < 0$ sein muß (sonst wäre der Grundzustand des Benzols paramagnetisch), so gibt es hiernach für $n = 3$ überhaupt keinen Energiegewinn durch den Austauscheffekt. Rechnet man die Energie „pro Bindung", oder was dasselbe ist, pro Elektron: $\Delta w_n = \Delta W_n/n$, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} n = 3&: \ \Delta w_3 = J_0, \\ n = 4&: \ \Delta w_4 = J_0 + 0{,}5\,J, \\ n = 5&: \ \Delta w_5 = J_0 + 0{,}248\,J, \\ n = 6&: \ \Delta w_6 = J_0 + 0{,}433\,J, \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

also in den Fällen ungeraden n eine bedeutend höhere Energie als in den Fällen geraden n. Sieht man zunächst diese „Bindungsenergie" als maßgebend für die Stabilität der Ringe an, so würde man also für $n = 5$ zumindest eine viel geringere Stabilität als für $n = 4, 6$ erwarten, und eine noch viel geringere für $n = 3$. Das trifft zwar insofern zu, als man nur Ringe des hier behandelten Typus C_nH_n mit geradem n kennt. Aus den Werten (40) ist aber keineswegs ersichtlich, daß der 4-Ring, wenn er überhaupt existenzfähig ist, offenbar sehr unstabil ist, während der 6-Ring

sich durch eine große Stabilität auszeichnet. Ferner würde sich auch für das Verhalten des 8-Ringes, wenn man für ihn die Größe Δw_8 berechnen würde, sicher kein Schluß ziehen lassen. Aus diesem Grunde haben wir auch davon abgesehen, die recht komplizierte Berechnung für den 7- und 8-Ring durchzuführen. Abgesehen davon, daß für die Stabilität einer Verbindung durchaus nicht der Energieinhalt allein maßgebend ist — darauf kommen wir nachher noch zurück —, muß man bedenken, daß erstens die Größen Δw_n keinen unmittelbaren Vergleich der Energieinhalte der verschiedenen Ringe gestatten. Denn beim Vergleich der Δw_n-Werte bleibt ja völlig unberücksichtigt, daß schon das von den nicht in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen befreite „Gerüst" des Ringes pro Bindung gerechnet für verschiedene n verschiedene Bindungsenergien haben wird. Von den *gesättigten* Ringsystemen ist bekannt, daß in diesen Systemen der Energieinhalt pro Bindung gerechnet für Ringe niedriger Gliedzahl ($n = 3,4$) höher ist als für Ringe mit höherer Gliedzahl. Etwas Entsprechendes wird man auch für das Gerüst der von uns behandelten Ringe erwarten müssen. Ferner ist zu bedenken, daß auch die Größen J_0 und J selber von der Gliedzahl des Ringes abhängig werden, und daß die Rückwirkung der betrachteten Elektronen auf das Gerüst nicht in Betracht gezogen ist (Abstandsänderung der Atome usw.).

Schließlich ist zu bedenken, daß die ebene Anordnung für alle Ringe vorausgesetzt wurde.

Das einzige, was sich aus den Werten (40) entnehmen läßt, dürfte also wohl sein, daß man für Ringe ungerader Gliederzahl einen erheblich größeren Energieinhalt zu erwarten hat als für solche mit gerader Gliederzahl.

Wie schon bemerkt, ist nun aber ferner für die Stabilität einer Verbindung im chemischen Sinne durchaus nicht der Energieinhalt allein maßgebend. Es kommt hierfür vielmehr auch wesentlich auf die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung an. Diese Reaktionsfähigkeit wird u. a. davon abhängen, wie die Energie bei einer Störung der Atomanordnung (Abstandsänderungen) sich verhält, wie leicht das Molekül angeregt wird, wie leicht es Elektronen aufnimmt usw. Allgemein ist über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktionsfähigkeit organischer Moleküle zwar viel experimentelles Material gesammelt worden, aber befriedigende theoretische Vorstellungen hierüber existieren nur in sehr bescheidenem Maße[1]). Wir glauben nun, hierfür im Falle der betrachteten Ringsysteme einen neuen Gesichtspunkt beibringen zu können. In der Einleitung wurde

[1]) Vgl. hierzu etwa W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. I, Kap. 10; Bd. II, Kap. 18 und Schlußwort. Leipzig 1931.

erwähnt, welche Bedeutung der Zahl 6 der „Doppelbindungselektronen" in der Chemie der Ringsysteme zukommt, und es wurde gesagt, daß diese Zahl 6 in gewissem Sinne einer abgeschlossenen Elektronengruppe entspricht. Dies ist nun aus den Ergebnissen der zweiten Methode ohne weiteres zu erkennen.

Hiernach gibt es nämlich für einen n-Ring die durch die „Quantenzahlen" k charakterisierten Elektronenzustände. $k = 0$ liefert (ohne Spin) *einen* Zustand, $k = 1$ ist zweifach entartet und liefert (ohne Spin) zwei Zustände, $k = 2$ ebenso usw. Nehmen wir nun wie bisher an, daß die Energien der Zustände mit wachsendem k zunehmen, und daß die Wechselwirkungsenergien der Elektronen in den k-Zuständen klein gegen die Energiedifferenzen der k-Zustände sind, so werden mit wachsender Elektronenzahl die k-Zustände der Reihe nach besetzt. Da jeder Zustand nach dem Pauliprinzip nur doppelt besetzt werden kann, so erhält man eine erste abgeschlossene Elektronengruppe für 2 Elektronen, eine zweite für 4 weitere Elektronen ($2 + 4 = 6$) und eine weitere für 4 weitere Elektronen ($2 + 4 + 4 = 10$). Eine abgeschlossene Elektronengruppe ist immer diamagnetisch: $K = 0$, $s = 0$.

Betrachten wir nun zunächst die Fälle, daß die Elektronenzahl N mit der Ringgliederzahl n übereinstimmt. Der Fall $n = 2$ kommt für Ringsysteme nicht in Betracht; er entspricht der Doppelbindung und ist anders zu behandeln. $n = 4$ ist das Cyclobutadien. Ist es nicht schon infolge eines hohen Energieinhalts des Gerüstes instabil, so wird es doch leicht chemisch reagieren, denn es besitzt keine abgeschlossene Elektronengruppe (0011), es wird also leicht angeregt werden können, da es hierzu nicht notwendig ist, ein Elektron aus einem Zustand $k = 1$ in einen höheren k-Zustand zu heben. (Vgl. die 4 Zustände, die zur Besetzung 0011 gehören.)

Der 6-Ring, das Benzol, hingegen besitzt eine abgeschlossene Elektronengruppe 001111. Zu seiner Anregung ist es erforderlich, ein Elektron aus einem $k = 1$-Zustand mindestens in einen $k = 2$-Zustand zu heben.

Für $n = 8$, das Cyclooktotetraen, liegt wieder eine nicht abgeschlossene Elektronengruppe vor, die der des 4-Ringes entspricht, nämlich 00111122. Sie liefert genau wie dort 4 tiefliegende Terme, so daß leicht eine Elektronenanregung möglich ist. Man wird es daher verständlich finden, daß der 8-Ring reaktionsfähiger als der 6 Ring ist.

Eine geringere Reaktionsfähigkeit wäre von diesem Standpunkt aus für den (noch nicht bekannten) 10-Ring zu erwarten, denn er besitzt wieder eine abgeschlossene Elektronengruppe 0011112222. Es wäre daher interessant, die Herstellung dieser Verbindung zu versuchen, und wenn

sie gelingt, zuzusehen, ob sie im Gegensatz zum 8-Ring wieder einen mehr aromatischen Charakter zeigt. Es ist natürlich kaum vorauszusehen, wieweit dies der Fall sein wird. Man kann z. B. nicht übersehen, welchen Einfluß eine etwa nicht ebene Anordnung des Ringes auf die Stabilität und die chemischen Eigenschaften haben kann. Wir stellen uns zwar vor (s. weiter unten), daß beim Benzol die ebene Anordnung durch die betrachteten Elektronen stabilisiert wird, aber diese Stabilisierung kann kaum sehr groß sein (das Benzol hat ja im Kristallgitter keine vollkommen ebene Anordnung), und es ist sehr fraglich, ob sie beim 10-Ring bei ebener Anordnung, wo die Abweichungen der „Valenzrichtungen" des Gerüstes von den normalen größer als beim 6-Ring sind, ausreichen würde, um die ebene Anordnung zu stabilisieren. Auch beim 8-Ring tritt schon die Frage der Stabilität der ebenen Anordnung auf, denn man weiß für diesen bisher noch nichts über die räumliche Anordnung der Atome.

Bei der hier gegebenen Deutung der Elektronenkonfiguration des Benzols verliert die Kekulésche Formulierung des Benzolringes mit abwechselnden Doppel- und Einfachbindungen ihren Sinn. Da beim Benzol der Grundzustand ein ε_6^0 +-Zustand ist, so sind für diesen alle 6-Atome nicht nur im Raume, sondern auch im Konfigurationsraum vollständig gleichberechtigt. Ferner ist auch die Eigenfunktion (nicht nur die räumliche Ladungsverteilung) symmetrisch in bezug auf die Spiegelungen aller Symmetrieebenen des Moleküls. (Das gilt übrigens unabhängig von unserer Voraussetzung, daß wir es mit $[p]_h$-Elektronen zu tun haben.)

Demgegenüber weist die Eigenfunktion des Grundzustandes des als eben angenommenen 8-Ringes eine geringere Symmetrie auf. Ebenso wie beim 4-Ring erhält man hier einen 0 ε_8^4 —-Grundzustand[1]), hervorgehend aus der Besetzung 00111122. Bei Fortschreiten von einem Atom zum nächsten wechselt die Eigenfunktion dieses Zustandes ihr Vorzeichen, denn sie multipliziert sich hierbei mit $\varepsilon_8^4 = -1$. Ferner ändert sie auch bei den Spiegelungen S_v ihr Zeichen, während sie gegenüber S_h symmetrisch ist. Die räumliche Ladungsverteilung hingegen als Quadrat der reellen Eigenfunktion (integriert über die Koordinaten aller Elektronen bis auf eines und multipliziert mit der Zahl der Elektronen) hat die Symmetrie $(\varepsilon_8^4 -)^2 = \varepsilon_8^0 +$, d. h. in bezug auf die räumliche Ladungsverteilung sind auch hier alle Atome gleichwertig.

---

[1]) Es wäre vielleicht auch ein 1 ε_8^4 — -Zustand als Grundzustand möglich, (vgl. die Diskussion über den Grundzustand beim 4-Ring, S. 251), dann aber müßte der resultierende Spin 1 und das Cyclooktotetraen paramagnetisch sein.

Man ersieht hieraus, daß man die Symmetrien der Elektronenkonfigurationen nicht im gewöhnlichen Raume darstellen kann, und daß daher auch eine Unterscheidung der Bindungszustände in den verschiedenen Fällen durch räumliche Symbole wie lokalisierte Doppel- und Einfachbindungen, selbst wenn man diese als „oszillierend" oder „fließend" ansieht, unmöglich sein muß.

Es wird vielleicht einmal möglich sein, die Verschiedenheit im chemischen Charakter des Benzols und des Cyclooktotetraens mit der verschiedenen Elektronenkonfiguration dieser Verbindungen in Beziehung zu bringen, wobei aber natürlich nicht allein die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes maßgebend sein wird. Wie weit ferner ein etwaiger Unterschied in der räumlichen Anordnung der Atome (nicht eben im Falle des Cyclooktotetraens) dabei mit maßgebend ist, der ja auch die Symmetrien der Elektronenkonfigurationen ändern würde, läßt sich heute noch nicht diskutieren.

Die Anwendbarkeit der zweiten Methode ist nun, worauf wir schon hinwiesen, nicht auf Ringsysteme beschränkt, bei denen die Zahl der nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen mit der Zahl der Ringatome übereinstimmt. Denken wir uns z. B. im Cyclopentadienkalium das K^+-Ion abdissoziiert, so haben wir einen 5-Ring mit 6 solchen Elektronen. Dieser wird gerade so wie der 6-Ring bei der Besetzung 0 0 1 1 1 1 eine abgeschlossene Elektronengruppe besitzen, wobei sich nur die Bezeichnungen 0, 1, -1 auf die Eigenschaft der Eigenfunktion beim Fortschreiten und den Winkel $2\pi/5$ statt $2\pi/6$, d. h. aber doch in beiden Fällen von einem Ringatom zum nächsten, beziehen. Die Bildung des Cyclopentadienkaliums zeigt, daß der C_5H_5-Ring eine gewisse Stabilität besitzen muß, wenn er ein Elektron aufgenommen hat. Wir deuten das als eine Tendenz zur Vervollständigung der abgeschlossenen 6-er Elektronengruppe. Es würde hiernach das ungeladene C_5H_5, das man als „Radikal" bezeichnen kann, in gewisser Analogie zu den Halogenatomen stehen, welche unter Ionenbildung die abgeschlossene Elektronengruppe des auf das Halogen folgenden Edelgases herstellen. Es ist dabei natürlich nicht gesagt, daß das $C_5H_5^-$-Ion als freies Ion existieren kann, da sich nicht angeben läßt, wie groß die Tendenz zur Bildung der Sechserschale, mit anderen Worten, die Elektronenaffinität des C_5H_5 ist. Bei Anwesenheit des K^+ wird natürlich die Symmetrie der Elektronenkonfiguration, wie sie im freien C_5H_5-Ion herrschen würde ($0\,\varepsilon_5^0$ +-Term), stark gestört sein, wie das ja auch beispielsweise in einem KCl-Molekül der Fall ist.

Im Gegensatz zum Cyclopentadien C_5H_6 bildet das Cycloheptatrien C_7H_8 keine Metallverbindungen. In der Tat würde hier das C_7H_8-Ion die Besetzungszahlen 00111122 aufweisen, d. h. keine abgeschlossene Elektronengruppe haben. Erst für das Cyclonatetraen C_9H_{10} könnte man von diesem Standpunkte aus wieder die Bildung eines $C_9H_9^-$-Ions mit den Besetzungszahlen 0011112222 und damit die Bildung von Metallverbindungen erwarten.

Die Vorstellung von der Bildung abgeschlossener Elektronengruppen, zu welcher das zweite Näherungsverfahren führt, paßt also auch in diesem Falle auf das beobachtete Verhalten. Das erste Näherungsverfahren läßt etwas derartiges nicht erkennen. Es kommt hinzu, daß es in der bisher durchgeführten Form hier gar nicht anwendbar wäre, da bei ihm in nullter Näherung jedem Ringatom ein Elektron zugeordnet wurde. Man könnte zwar das Verfahren verallgemeinern, indem man etwa im Falle des 5-Ringes mit 6 Elektronen als Ausgangszustände für die Störungsrechnung alle die Möglichkeiten mitnimmt, bei welchen man 4 Atomen je ein Elektron und dem 5. Atom 2 Elektronen zuerteilt. D. h. man wäre gezwungen, die von Slater sogenannten „polaren Zustände" in der Störungsrechnung mitzuberücksichtigen (was bei der zweiten Methode automatisch geschieht). Dadurch würde aber die Zahl der für die Störungsrechnung notwendigen Funktionen so groß werden, daß die Rechnung wohl praktisch undurchführbar würde. Es ist außerdem fraglich, ob die Resultate der ersten Methode bei Mitnehmen der polaren Zustände, wenn überhaupt, so doch in so einfacher Weise wie die der zweiten Methode, die Bedeutung der abgeschlossenen Elektronengruppen für die betrachteten Ringsysteme würden erkennen lassen.

Bisher haben wir uns auf die Betrachtung von Ringsystemen beschränkt, welche nur C-Atome im Ring enthalten. Der von unserem Standpunkt aus einfachste Fall eines nicht nur C-Atome enthaltenden Ringes ist das Pyridin $(C_5N)H_5$, welches aus dem Benzol durch Ersatz einer CH-Gruppe durch ein N-Atom hervorgeht. Hierdurch ist die zyklische Symmetrie des Moleküls gestört. Der Umgebung des N kommen 7 Außenelektronen zu, die wir in ganz entsprechender Weise wie bei der CH-Gruppe auf die Atomzustände des N-Atoms so aufteilen können:

$$[s]^2\,[p]^2\,[p]_v^2\,[p]_h.$$

Das $[p]_h$-Elektron steht dann, wenn wir die die Ladungswolke der 4 Bindungselektronen zur Hälfte und diejenige der beiden anderen symmetrisch verknüpften Elektronen ganz dem N-Atom zurechnen, einem einfach positiv

geladenen Atomrest gegenüber, gerade so wie vorher dem einfach positiven CH-Rest. Im übrigen aber wird sich das Potentialfeld, in dem das $[p]_h$-Elektron sich befindet, in beiden Fällen voneinander unterscheiden, da sowohl die positiven als die negativen Ladungen in beiden Fällen verschieden verteilt sind. Außerdem wird man eine Deformation des Ringes annehmen müssen.

Diesen Verhältnissen wird es entsprechen, wenn man in erster Näherung die Elektronenzustände der $[p]_h$-Elektronen so berechnet, als ob der Ring nicht deformiert sei und das N-Atom für die $[p]_h$-Elektronen dasselbe Potentialfeld wie die CH-Gruppe liefere, d. h. als ob das Benzol vorliege; und wenn man dann die Abweichung des wirklichen Potentialverlaufs von dem beim Benzol als Störung ansieht[1]). Ist die durch diese Störung bewirkte Änderung der Energien der einzelnen k-Zustände klein gegenüber ihren Differenzen, so behält die Charakterisierung der Elektronenzustände durch die k-Werte einen Sinn. Speziell wird man dann also auch hier im Grundzustand von einer abgeschlossenen Elektronengruppe sprechen können.

Betrachten wir nun das Pyrrol, $(C_4N)H_5$, so haben wir ein C-Atom weniger im Ring. Es bleiben jetzt, da das H-Atom ein Elektron mitbringt, beim Stickstoff zwei $[p]_h$-Elektronen übrig, und jedes C-Atom hat ein $[p]_h$-Elektron. Wir haben also im ganzen wieder 6 $[p]_h$-Elektronen im Ring. Sieht man den Potentialverlauf des von allen $[p]_h$-Elektronen befreiten Gerüstes als gestörten zyklisch symmetrischen an, so wird diese Störung größer sein als beim Pyridin. Denn beim N-Atom haben wir dann, wenn wir die Hälfte der Ladungswolken der 6 Bindungselektronen dem N-Atom zurechnen, eine zweifach positive Ladung. Allerdings wird hier schon eine Verzerrung der Ladungsverteilung der Gerüstelektronen in dem Sinne eintreten, daß der Unterschied der Potentialfelder in der Nähe des N-Atoms und der benachbarten C-Atome ausgeglichen wird.

Wir können uns das Pyrrol auch aus dem $C_5H_5^-$-Ion entstanden denken, indem wir darin an der Stelle eines C-Atoms uns die Kernladung um 1 erhöht denken.

Es läßt sich nicht ohne weiteres voraussehen, wieweit es bei Vorhandensein einer solchen Störung noch einen Sinn hat, von den k-Zuständen und damit von einer abgeschlossenen Elektronengruppe zu sprechen. Bei An-

---

[1]) Die hierdurch bewirkte Änderung der Symmetrien der Eigenfunktionen werden wir in der zweiten Abhandlung bei der Betrachtung monosubstituierter Benzole diskutieren, wo die Substitution eine Störung des Potentialverlaufs an der Stelle des den Substituenten tragenden Atoms hervorruft, wie hier der Ersatz der CH-Gruppe durch N.

wendung der Hartreemethode kann man sich vorstellen, daß nicht nur die Gerüstelektronen, sondern auch die Ladungsverteilung aller $[p]_h$-Elektronen bis auf das eine, das gerade gesondert betrachtet wird, einen gewissen Ausgleich der Störung des Gerüstpotentials bewirkt. Das chemische Verhalten des Pyrrols zeigt einerseits eine geringere Analogie zum Benzol als das Pyridin, andererseits aber liefert es doch eine Reihe von für das Benzol charakteristischen Substitutionsreaktionen und läßt sich wie dieses nur langsam katalytisch hydrieren. Es scheint also, als ob trotz der starken Störung der zyklischen Symmetrie auch hier noch der Sechser-Gruppe eine Bedeutung zukommt.

Der Aufbau des Furans verhält sich zu dem des Pyrrols wie der des Pyridins zum Benzol. Beim Thiophen liegen die Verhältnisse insofern anders als beim Furan, als hier der Schwefel der nächsten Periode des periodischen Systems angehört. Es verhält sich bekanntlich dem Benzol sehr ähnlich, wenn es auch meist leichter als dieses substituiert wird. Warum gerade beim Thiophen diese große Ähnlichkeit mit dem Benzol besteht, läßt sich nicht angeben. Vielleicht ist dies dadurch verständlich, daß infolge der höheren Hauptquantenzahl der $[p]_h$-Elektronen des Schwefels der Einfluß der zweifachen Kernladung geringer ist als beim Pyrrol und Furan. Die nähere theoretische Diskussion dieser Verhältnisse wird jedenfalls, wenn überhaupt, nur auf Grund einer sehr ins einzelne gehenden Untersuchung möglich sein.

Es bleibt noch das Cyclopentadien zu diskutieren. In diesem Falle liefert dasjenige C-Atom, welches mit zwei H-Atomen verbunden ist, kein $[p]_h$-Elektron mit in den Ring, da die 8 Elektronen bei diesem C-Atom die 4 Bindungen vermitteln. Es bleiben also im Ring nur 4 $[p]_h$-Elektronen übrig; außerdem ist die zyklische Symmetrie des Potentialfeldes für diese stark gestört. Es kann also keine abgeschlossene Sechsergruppe vorliegen. Dementprechend zeigt das Cyclopentadien keinerlei aromatischen Charakter.

An dieser Stelle können wir noch unsere Voraussetzung, daß $[p]_v$-Elektronen (vgl. S. 217) für die Ringsysteme nicht in Betracht kommen, heuristisch begründen. Wie im vorigen Abschnitt ausgeführt wurde, wäre für diese die energetische Reihenfolge der k-Zustände die umgekehrte wie für $[p]$-, $[p]_h$- oder $[s]$-Elektronen, d. h. also im Falle $n = 6$

$$k = 3, \quad \pm 2, \quad \pm 1, 0,$$

und im Falle $n = 5$

$$k = \pm 2, \quad \pm 1, \quad 0.$$

Bei 6 Elektronen im 6-Ring wäre dann die Besetzung für den Grundzustand 332222, also eine abgeschlossene Elektronengruppe[1]); bei 6 Elektronen im 5-Ring hingegen 222211, also keine abgeschlossene Gruppe. Da nun erfahrungsgemäß der 5-Ring mit 6 Elektronen sich dem 6-Ring mit 6 Elektronen sehr ähnlich verhält, muß man annehmen, das bei ihm die dem 6-Ring entsprechende abgeschlossene Gruppe vorliegt. Das ist aber nur möglich, wenn die energetische Reihenfolge der k-Zustände die umgekehrte wie oben, also die bisher angenommene ist. Und diese ist für $[p]_v$-Elektronen nicht möglich. Da wohl als sicher angesehen werden kann, daß die Zustände $[s]$ und $[p]$ eine tiefere Energie haben als der $[p]_h$-Zustand, so kann es wohl als ziemlich sicher gelten, daß man es mit $[p]_h$-Elektronen zu tun hat. Da die einzelne Eigenfunktion $\psi_f^0(x_i)$ des i-ten Elektrons im Felde des f-ten Atoms dann einen Knoten in der Ringebene hat, so verschwindet auch die einzelne Eigenfunktion $\chi^k(x_i)$ in der Ringebene ($z = 0$). Da jede Gesamteigenfunktion ein Linearaggregat von Produkten der Funktionen $\chi^k(x_i)$ ist, verschwindet auch sie für $z = 0$. Mithin verschwindet auch die Ladungsdichte der $[p]_h$-Elektronen dort. Das „Gerüst" erscheint also eingebettet in eine Ladungswolke, welche symmetrisch zur Ringebene ist und in der Ringebene selbst die Dichte Null hat. Eine Störung der ebenen Anordnung etwa durch Herausführen dieses Ringatoms oder H-Atoms um eine kleine Strecke z wird daher eine Annäherung der dabei mehr oder weniger mitgenommenen Ladungswolke der Bindungselektronen an diejenige der $[p]_h$-Elektronen bedeuten und daher infolge der zwischen ihnen wirkenden Coulombschen Abstoßung eine Arbeit erfordern. Andererseits ist diese Arbeit natürlich nur ein Teilbetrag der dabei geleisteten Arbeit; wenn er aber überwiegt, so liefert er eine Stabilisierung der ebenen Anordnung. Durch diese Plausibilitätsbetrachtung ist allerdings nur gezeigt, daß die $[p]_h$-Elektronen unter Umständen eine Stabilisierung der ebenen Anordnung liefern *können*, nicht daß sie es müssen. Es ist z. B. sehr gut möglich, daß sie im Falle des 6-Ringes zur Stabilisierung der

---

[1]) Darüber hinaus gilt folgender leicht abzuleitende Satz: Wenn sowohl n wie N gerade sind, liefern Besetzungen, welche durch Vertauschung von 0 mit $n/2$, 1 mit $n/2 - 1$, 2 mit $n/2 - 2$ usw. auseinander hervorgehen, stets gleich viel Terme gleichen Charakters (beispielsweise 001223 und 332110). Und die energetische Reihenfolge der Termgruppen, welche aus solchen vertauschten Besetzungen hervorgehen, bleibt dieselbe, wenn sich die energetische Reihenfolge der k-Zustände dabei umkehrt. Für ungerades n gilt ein entsprechender Satz nicht, denn hier beginnt die Reihenfolge der k-Zustände in einem Falle mit einem einfachen, im anderen Falle mit einem zweifach entarteten Term.

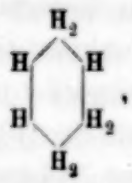
ebenen Anordnung imstande sind, nicht aber im Falle des 8-Ringes oder 10-Ringes.

6. Die Hydrobenzole. Wie in der Einleitung erwähnt, gibt es nur zwei Dihydrobenzole: das 1, 2- und das 1, 4-Dihydrobenzol; mit Doppelbindungen formuliert, sind diese Verbindungen:

1, 2-Dihydrobenzol,

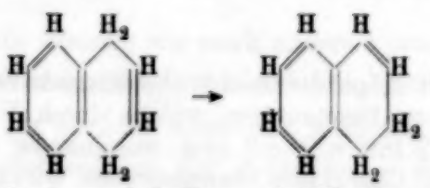
1, 4-Dihydrobenzol,

so daß also beim 1, 4- zwei „isolierte", beim 1, 2-Dihydrobenzol zwei „konjugierte" Doppelbindungen vorhanden sind. Das 1, 3-Dihydrobenzol:



das sich nicht mit Doppelbindungen formulieren läßt, existiert nicht. Entsprechendes gilt für die o-, p-, m-Chinone, welche aus den entsprechenden (bzw. 1, 2-, 1, 4-, 1, 3-) Dihydrobenzolen durch Ersatz der zwei Paare von an einem C-Atom gebundenen H-Atomen durch je ein O-Atom hergestellt gedacht werden können.

Das 1, 4-Dihydrobenzol ist nicht in reinem Zustande bekannt; es ist nicht gelungen, es frei von der 1, 2-Verbindung herzustellen. Letztere ist die stabilere und dürfte den geringeren Energieinhalt haben. Die Umwandlungswärme des 1, 4- in das 1, 2-Dihydrobenzol ist zwar nicht bekannt, da das 1, 4-Dihydrobenzol nicht rein zu erhalten ist; hingegen kennt man die Umwandlungswärme des Δ_2-Dihydronaphthalins in das Δ_1-Dihydronaphthalin[1]):

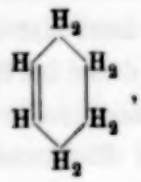


Δ_2-Dihydronaphthalin Δ_1-Dihydronaphthalin

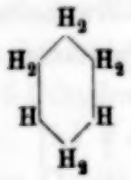
Es entspricht den allgemeinen Erfahrungen, daß konjugierten Doppelbindungen ein geringerer Energieinhalt zukommt als isolierten.

[1]) W. A. Roth, Liebigs Ann. **407**, 172, 1915.

Von vierfach hydrierten Benzolen gibt es nur das 1, 2, 3, 4-Tetrahydrobenzol:



während das nicht mit Doppelbindung zu formulierende 1, 2, 4, 6-Tetrahydrobenzol



nicht existiert.

Die Hydrierungswärmen für die verschiedenen Hydrierungsstufen des Benzols, sind, soweit bekannt, bereits in der Einleitung angegeben.

Wir haben nun zu untersuchen, wieweit unsere Vorstellungen von der Elektronenstruktur des Benzols die Existenz bzw. Nichtexistenz der verschiedenen Hydrierungsprodukte und die Energieverhältnisse zu deuten imstande sind.

Wir betrachten zunächst die drei Dihydrobenzole. An denjenigen zwei C-Atomen, mit welchen zwei Wasserstoffatome verbunden sind, sind sämtliche Atomzustände der Elektronen doppelt besetzt, denn diese C-Atome sind von 8 Außenelektronen umgeben; sie liefern also kein $[p]_A$-Elektron in den Ring. Betrachten wir also die Verbindungen C_6H_8 von den noch übrigen vier $[p]_A$-Elektronen befreit, so bleibt ein „Gerüst" übrig, das sich in den drei möglichen Fällen voneinander unterscheidet. Das Potentialfeld V' dieses Gerüstes wird in den drei Fällen als Funktion des Winkels qualitativ den in den Fig. 5 bis 7 dargestellten Verlauf aufweisen, denn an den mit zwei H-Atomen verbundenen C-Atomen ist die Ladung des C-Atoms schon im Gerüst kompensiert.

Durch die mit zwei H-Atomen verbundenen C-Atome sind also Gebiete mit tiefem Potential durch solche hohen Potentials voneinander getrennt. Wir haben nun in diese verschiedenen Potentialfelder jedesmal vier $[p]_A$-Elektronen hineinzusetzen und die Energieverhältnisse für die tiefsten möglichen Quantenzustände in den verschiedenen Fällen zu untersuchen. Da sich für das Benzol das zweite Verfahren bewährt hat, so wenden wir es auch hier an; d. h. wir bestimmen zuerst die Eigenwerte und Eigenfunktionen für ein einzelnes herausgegriffenes Elektron im Felde des Ge-

rüstes und der übrigen Elektronen und besetzen unter Berücksichtigung des Pauliprinzips die erhaltenen Zustände in ihrer energetischen Reihenfolge. Das Potential, in welchem die Eigenfunktionen eines einzelnen Elektrons bestimmt werden, ist dabei im Sinne der Hartreeschen Methode als das Potential des sogenannten „self-consistent field" anzusehen. Austauschwirkungen zwischen den Elektronen werden demgemäß vernachlässigt.

Verhältnisse, welche sich durch ein so einfaches Ausdrucksmittel, wie die Doppelbindung, wenigstens teilweise wiedergeben lassen, müssen auch in der quantentheoretischen Interpretation eine einfache allgemeine Deutung

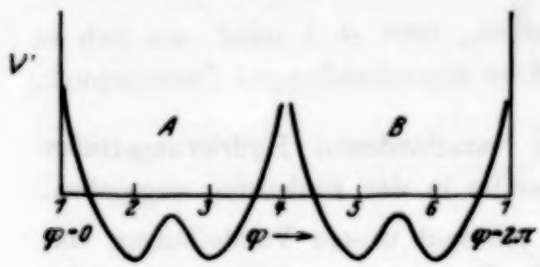


Fig. 5. 1, 4-Dihydrobenzol.

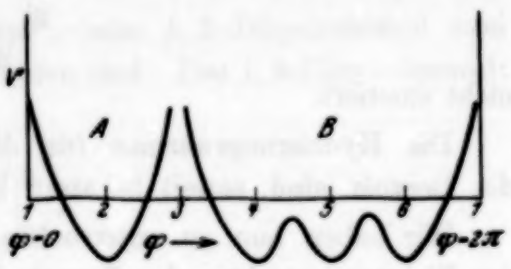


Fig. 6. 1, 3-Dihydrobenzol.

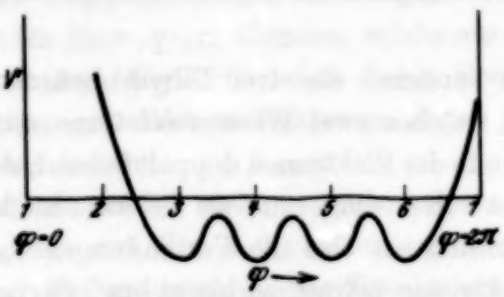


Fig. 7. 1, 2-Dihydrobenzol.

zulassen. Wenn man sich daher, ohne hohe Ansprüche an quantitative Wiedergabe der energetischen Verhältnisse zu stellen, mit einer mehr qualitativen quantentheoretischen Interpretation begnügt — was wir hier tun wollen —, so werden vereinfachende Annahmen, welche das Wesentliche des Problems nicht berühren, erlaubt sein. Wir machen daher zur Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen folgende vereinfachende Annahmen:

1. Das Potential des „self-consistent field" für die vier $[p]_A$-Elektronen kann zusammengesetzt gedacht werden aus Anteilen, welche von den einzelnen CH- und CH_2-Gruppen herrühren, und diese Anteile können in den Fällen der drei verschiedenen Verbindungen als gleich angesehen werden.

2. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen in diesem Potentialfeld werden nach der zweiten Methode bestimmt unter Beschränkung auf die Berücksichtigung des Übereinandergreifens benachbarter Potentialfelder.

3. Da bei Herausnehmen eines der vier $[p]_h$-Elektronen an den Stellen, wo sich CH_2-Gruppen befinden, kein $[p]_h$-Elektron fortgenommen werden kann, so wird dort das Potential besonders hoch sein, so daß wir in erster Näherung durch CH_2-Gruppen getrennte Winkelbereiche (A und B in den Figuren) getrennt behandeln können. Wechselwirkungen zwischen diesen Bereichen würden erst in höherer Näherung zu berücksichtigen sein.

Auf Grund dieser Annahmen behandeln wir die drei Fälle, und zwar als einfachsten zunächst das *1, 4-Dihydrobenzol* (Fig. 5). Hier sind die Gebiete A und B einander gleich. Sei V der wirkliche Potentialverlauf[1]) des „self-consistent field" etwa im Gebiet A, und U_2, U_3 die gedachten Anteile der CH-Gruppen an diesem Potential, wenn ihre Potentialfelder und die der benachbarten CH_2-Gruppen sich nicht überdeckten, so setzen wir als Lösung der Schrödingergleichung eines im Gebiet A befindlichen Elektrons an:

$$\left.\begin{aligned} W &= W_0 + \Delta W_A, \\ \psi_A &= a\,\psi_2^0 + b\,\psi_3^0, \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

wo W_0 die Energie eines im tiefsten Zustand befindlichen Elektrons im Potentialfeld U_2 (oder U_3) und ψ_2^0, ψ_3^0 die zugehörigen Eigenfunktionen in den Potentialfeldern U_2, U_3 sind.

Die Säkulargleichung lautet:

$$\begin{vmatrix} \Delta W_A + \alpha & \beta \\ \beta & \Delta W_A + \alpha \end{vmatrix} = 0, \tag{42}$$

wo α und β die durch (35a) gegebenen Integrale sind, welche positive Werte haben. Der Wert von α wird von dem für das C_6H_6 gültigen etwas abweichen, da hier die CH-Gruppen auf einer Seite einer CH_2-Gruppe benachbart sind, wir hätten hier also eigentlich eine andere Größe $\alpha' < \alpha$ einzuführen. Sowohl an dem qualitativen Verlauf der Eigenfunktionen wie an der energetischen Reihenfolge der Zustände wird dadurch, wie wir uns durch Ausrechnung überzeugten, weder in diesem noch in folgenden Fällen etwas geändert, hingegen natürlich an den Energiewerten. Solange $\alpha - \alpha' \lessapprox \beta$ ist, werden indessen alle folgenden Resultate auch in quantitativer Hinsicht wenig geändert. Da auch die CH_2-Gruppen noch eine Erniedrigung des Potentialverlaufs U_2 und U_3 bewirken dürften, so hat die Annahme,

[1]) Er ist natürlich vom Potentialverlauf V' des von allen vier Elektronen befreiten Gerüstes verschieden, hat aber qualitativ denselben Verlauf.

daß näherungsweise $\alpha' = \alpha$ gesetzt werden dürfe, eine Wahrscheinlichkeit für sich, und wir wollen sie daher der Einfachheit halber als zutreffend ansehen. Es bietet keinerlei Schwierigkeiten, die folgenden Rechnungen auch mit $\alpha' \neq \alpha$ durchzuführen, indessen führt man damit eine weitere Konstante ein. Die Konstante β wird man wohl unbedenklich als dieselbe wie beim C_6H_6 annehmen dürfen.

Die Lösungen der Säkulargleichung (42), die sich übrigens unter Ausnutzung der Spiegelungssymmetrie in bezug auf die Ebene durch die Mitten der Verbindungslinien der Atome 2, 3 und 5, 6 in zwei Säkulargleichungen vom ersten Grade zerfällen läßt, lauten:

$$\left.\begin{aligned} \Delta W_A^{(1)} &= -(\alpha+\beta), \quad \psi_A^{(1)} = \frac{\psi_2^0 + \psi_3^0}{\sqrt{2}}, \\ \Delta W_A^{(2)} &= -\alpha+\beta, \quad \psi_A^{(2)} = \frac{\psi_2^0 - \psi_3^0}{\sqrt{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{43 a}$$

Ebenso wird für das Gebiet B:

$$\left.\begin{aligned} \Delta W_B^{(1)} &= -(\alpha+\beta), \quad \psi_B^{(1)} = \frac{\psi_5^0 + \psi_6^0}{\sqrt{2}}, \\ \Delta W_B^{(2)} &= -\alpha+\beta, \quad \psi_B^{(2)} = \frac{\psi_5^0 - \psi_6^0}{\sqrt{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{43 b}$$

Wir haben also für jedes der beiden gleichwertigen Gebiete eine in den Atomen symmetrische Eigenfunktion ohne Knoten und eine anti-

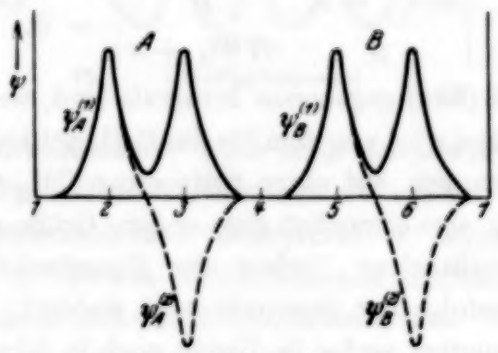


Fig. 8. 1, 4-Dihydrobenzol.

symmetrische mit einem Knoten (s. Fig. 8). Die letztere gehört zum energetischen höheren Eigenwert. Ist die Austauschwirkung der Elektronen klein gegen den Unterschied der Energien der beiden Zustände, so erhalten wir den Grundzustand dadurch, daß wir in beiden Gebieten den symmetrischen Zustand doppelt besetzen. Die Energiestörung für den Grund-

zustand wird dann unter Vernachlässigung des Elektronenaustausches nach (43a, b):

$$\Delta W_{1,2} = 2(\Delta W_A^{(1)} + \Delta W_B^{(1)}) = -4(\alpha + \beta). \tag{44}$$

Für das *1, 3-Dihydrobenzol* (s. Fig. 6) wird für das Gebiet A:

$$W_A = -\alpha, \quad \psi_A = \psi_2^0. \tag{45}$$

Für das Gebiet B wird die Säkulargleichung:

$$\begin{vmatrix} \Delta W_B + \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \Delta W_B + \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \Delta W_B + \alpha \end{vmatrix} = 0. \tag{46}$$

Sie läßt sich unter Ausnutzung der Spiegelungssymmetrie in bezug auf die Ebene durch die Atome 5, 2 noch in zwei Gleichungen von erstem bzw. zweitem Grade zerfällen. Ihre Lösungen lauten[1]):

$$\left.\begin{aligned} \Delta W_B^{(1)} &= -(\alpha + \sqrt{2}\beta), & \psi_B^{(1)} &= \tfrac{1}{2}[\psi_4^0 + \sqrt{2}\,\psi_5^0 + \psi_6^0], \\ \Delta W_B^{(2)} &= -\alpha, & \psi_B^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_4^0 - \psi_6^0], \\ \Delta W_B^{(3)} &= -(\alpha - \sqrt{2}\beta), & \psi^{(3)} &= \tfrac{1}{2}[\psi_4^0 - \sqrt{2}\,\psi_5^0 + \psi_6^0]. \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Die drei Eigenfunktionen haben qualitativ den in den Fig. 9a, b, c dargestellten Verlauf. Den tiefsten Zustand erhalten wir, wenn wir den Zu-

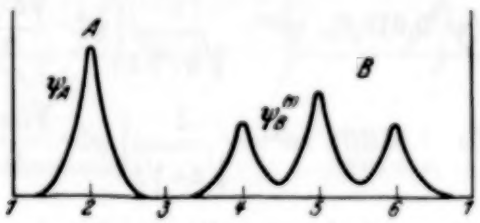


Fig. 9a. 1, 3-Dihydrobenzol.

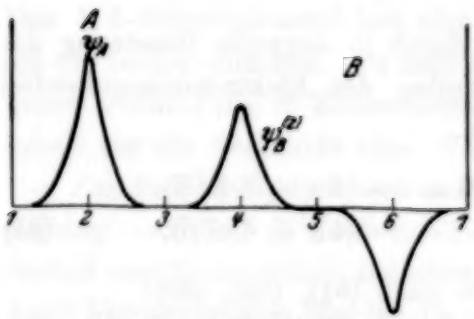


Fig. 9b. 1, 3-Dihydrobenzol.

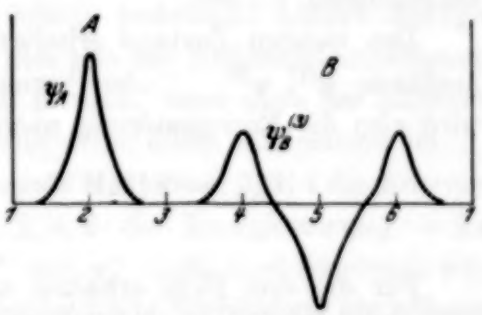


Fig. 9c. 1, 3-Dihydrobenzol.

[1]) In (45) wäre eigentlich ein weiteres α'' einzuführen, und in (46) wäre in der ersten und dritten Zeile α' statt α zu setzen. Indem wir beide Male α einsetzen, rechnen wir energetisch zu günstig.

stand ψ_A einfach, $\psi_B^{(1)}$ doppelt und $\psi_B^{(2)}$ einfach besetzen. Unter Vernachlässigung des Elektronenaustausches wird die Energiestörung:

$$\begin{aligned} \Delta W_{1,3} &= \Delta W_A + 2\,\Delta W_B^{(1)} + \Delta W_B^{(2)} = -(4\alpha + 2\sqrt{2}\beta) \\ &= -(4\alpha + 2{,}828\beta). \end{aligned} \tag{48}$$

Für das 1, 2-*Dihydrobenzol* (s. Fig. 7) haben wir nur ein Gebiet. Die Säkulargleichung wird, wenn wir wieder $\alpha' = \alpha$ setzen:

$$\begin{vmatrix} \Delta W + \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \Delta W + \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \Delta W + \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \Delta W + \alpha \end{vmatrix} = 0. \tag{49}$$

Sie läßt sich unter Ausnutzung der Spiegelungssymmetrie in bezug auf die Ebene durch die Mitte der Verbindungslinien der Atome 4, 5 und 1, 2 in zwei Gleichungen vom zweiten Grade zerfällen. Ihre Lösungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} \Delta W^{(1)} &= -\left(\alpha + \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta\right) = -(\alpha + 1{,}618\beta), \quad \psi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}}\left[\psi_3^0 + \frac{\sqrt{5}+1}{2}\psi_4^0 + \frac{\sqrt{5}+1}{2}\psi_5^0 + \psi_6^0\right], \\ \Delta W^{(2)} &= -\left(\alpha + \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta\right) = -(\alpha + 0{,}618\beta), \quad \psi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}}\left[\psi_3^0 + \frac{\sqrt{5}-1}{2}\psi_4^0 - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\psi_5^0 - \psi_6^0\right], \\ \Delta W^{(3)} &= -\left(\alpha - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta\right) = -(\alpha - 0{,}618\beta), \quad \psi^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}}\left[\psi_3^0 - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\psi_4^0 - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\psi_5^0 + \psi_6^0\right], \\ \Delta W^{(4)} &= -\left(\alpha - \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta\right) = -(\alpha - 1{,}618\beta), \quad \psi^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}}\left[\psi_3^0 - \frac{\sqrt{5}+1}{2}\psi_4^0 + \frac{\sqrt{5}+1}{2}\psi_5^0 - \psi_6^0\right]. \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

Die vier Eigenfunktionen haben qualitativ den in den Fig. 10a, b, c, d dargestellten Verlauf.

Den tiefsten Zustand erhalten wir durch je doppelte Besetzung der Zustände $\psi^{(1)}$, $\psi^{(2)}$. Unter Vernachlässigung des Elektronenaustausches wird also die Energiestörung nach (50):

$$\begin{aligned} W_{1,2} &= 2(\Delta W^{(1)} + \Delta W^{(2)}) = -(4\alpha + 2\sqrt{5}\beta) \\ &= -(4\alpha + 4{,}47\beta). \end{aligned} \tag{51}$$

Für die drei Fälle erhalten wir also nach (51), (44), (48):

$$\left.\begin{aligned} &1,2\text{-Dihydrobenzol}: \Delta W_{1,2} = -(4\alpha + 4{,}47\beta), \\ &1,4\text{-} \quad \text{„} \quad : \Delta W_{1,4} = -(4\alpha + 4\beta), \\ &1,3\text{-} \quad \text{„} \quad : \Delta W_{1,3} = -(4\alpha + 2{,}83\beta). \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

Das 1, 2-Dihydrobenzol (mit der „konjugierten Doppelbindung") hat also die kleinste Energie; die des 1, 4-Dihydrobenzols ist nur wenig davon verschieden (bei Berücksichtigung des Unterschiedes zwischen α' und α würde der Energieunterschied etwas größer). Hingegen liegt der Energiewert des 1, 3-Dihydrobenzols relativ bedeutend höher (auch dieser Unterschied würde noch größer sein bei Berücksichtigung des Unterschiedes zwischen α, α' und α''). Das liegt daran, daß für das eine beim Atom 2 befindliche Elektron kein durch β gemessener „Austauscheffekt" der Felder benachbarter Atome vorhanden ist, und daß ferner noch für den Zustand $\psi_B^{(2)}$ im Gebiet B dieser Effekt ebenfalls in Fortfall kommt, weil

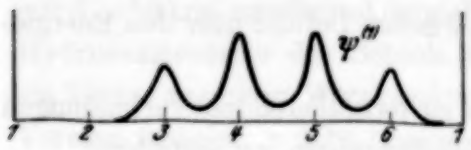


Fig. 10a. 1, 2-Dihydrobenzol.

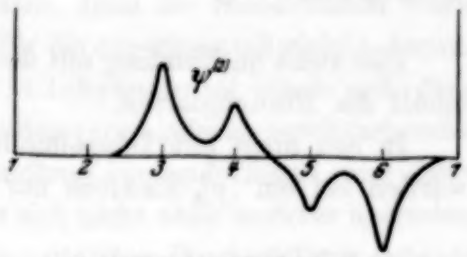


Fig. 10b. 1, 2-Dihydrobenzol.

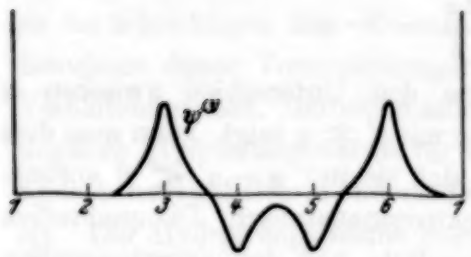


Fig. 10c. 1, 2-Dihydrobenzol.

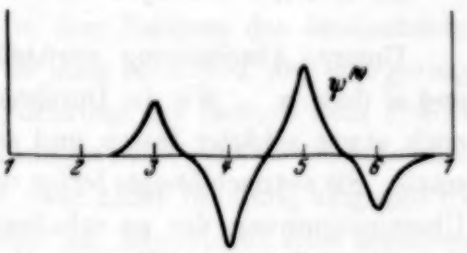


Fig. 10d. 1, 2-Dihydrobenzol.

dieser Zustand die Eigenfunktion des mittleren Atoms 5 nicht enthält Das 1, 3-Dihydrobenzol hat also eine relativ bedeutend höhere Energie als die beiden anderen. Es liegt nahe, dies mit der Nichtexistenzfähigkeit dieser Verbindung in Zusammenhang zu bringen, wenn auch der Energieinhalt für die Stabilität einer Verbindung nicht allein maßgebend ist.

Für die *Tetrahydrobenzole* bekommen wir im Falle 1, 2, 3, 4 die Energiestörung $-2(\alpha+\beta)$ und im Falle 1, 2, 4, 6 die Energiestörung -2α (wobei der Unterschied zwischen α, α' und α'' nicht berücksichtigt ist). Auch hier ergibt sich also für die nicht beobachtete Verbindung ein höherer Energieinhalt.

Die quantenmechanische Diskussion ergibt also zunächst einmal qualitativ dasselbe wie die einfache auf die Forderung der Vierwertigkeit

des C-Atoms gegründete Formulierung mit Doppelbindungen. Darüber hinaus vermag sie im richtigen Sinne den Unterschied zwischen dem Fall „isolierter" und „konjugierter" Doppelbindung und der Benzolbindung verständlich zu machen. Man findet nämlich in den drei Fällen die auf ein $[p]_h$-Elektron entfallende „Bindungsenergie"[1]):

Isolierte Doppelbindung: $$-\frac{4(\alpha+\beta)}{4} = -(\alpha+\beta).$$

Konjugierte Doppelbindung: $$-\frac{(4\alpha+4{,}47\beta)}{4} = -(\alpha+1{,}12\beta).$$

Benzolbindung: $$-\frac{6\alpha+8\beta}{6} = -(\alpha+1{,}33\beta).$$

Dies steht im Einklang mit dem empirischen Befund über den Energieinhalt der Bindungsarten.

In den nicht mit Doppelbindungen zu formulierenden Verbindungen würden auf ein $[p]_h$-Elektron nur die Bindungsenergien entfallen:

Im 1, 3-Dihydrobenzol: $$-\frac{(4\alpha+2{,}83\beta)}{4} = -(\alpha+0{,}71\beta).$$

Im 1, 2, 4, 6-Tetrahydrobenzol: $$-\frac{2\alpha}{2} = -\alpha.$$

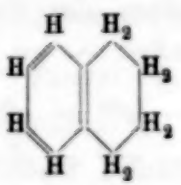
Unsere Abschätzung vernachlässigte den Unterschied zwischen α und α' (bzw. α''). Wie die Durchrechnung mit $\alpha' \neq \alpha$ zeigt, kann man dies noch etwas schärfer fassen und sagen, daß sie nur $\alpha - \alpha' \ll \beta$ voraussetzte. Sie vernachlässigte ferner den Elektronenaustausch. Die qualitative Übereinstimmung der so erhaltenen Resultate mit den experimentellen Befunden scheint uns die angenäherte Gültigkeit unserer Voraussetzungen zu bestätigen.

Unsere quantentheoretische Behandlung zeigt noch für die konjugierte Doppelbindung, daß zwei konjugierte Doppelbindungen nicht als zwei Doppelbindungen in gewöhnlichem Sinne aufgefaßt werden dürfen. Trotzdem hat die Formulierung mit Doppelbindungen auch hier einen gewissen Sinn. Denn zwei der besetzten Elektronenzustände haben zwischen den mittleren Atomen (4 und 5) einen Knoten (s. Fig. 9b). Die Ladungsdichte ist dort kleiner als zwischen den äußeren Atomen. In diesem Sinne kann es berechtigt erscheinen, in der Mitte eine einfache und außen zwei doppelte Bindungen zu schreiben. Im Falle des Benzols hingegen besteht keine Berechtigung zu einer Schreibweise mit Doppelbindungen.

[1]) Sie entspricht in der Darstellung mit Doppelbindungen natürlich der halben Energie pro Doppelbindung.

Wenn es erlaubt ist, eine grobe Veranschaulichung dafür zu geben, warum die Benzolbindung vor der konjugierten Doppelbindung und diese wieder vor der isolierten Doppelbindung energetisch bevorzugt ist, so kann man etwa sagen, daß in dieser Reihenfolge die Elektronen die beieinander liegenden und sich überdeckenden Atomfelder immer weniger gut ausnützen können.

Die erhaltenen Resultate für die Energieinhalte der Hydrobenzole lassen sich mit den beobachteten Hydrierungswärmen der verschiedenen Hydrierungsstufen qualitativ in Einklang bringen, wenn man annimmt, daß die Bindungsenergie einer C H-Bindung bei der Anlagerung eines H-Atoms in allen Fällen die gleiche ist. Man kann dann die beobachteten Werte mit $\beta \sim 13$ kcal annähernd darstellen. Für die experimentell nicht bekannte Hydrierungswärme des Benzols zum 1, 4-Dihydrobenzol würde sich dann ein kleiner negativer Wert ergeben. Bei den verschiedenen vereinfachenden Voraussetzungen, welche unserer Behandlung zugrunde liegen, und deren Einfluß auf die quantitativen Resultate sich nicht ohne weiteres übersehen lassen, möchten wir indessen auf die quantitativen Resultate kein Gewicht legen, um so mehr, als auch noch der Übergang in die nicht ebene Anordnung zu berücksichtigen ist. Es kam uns nur darauf an, zu zeigen, daß die Resultate dieser Voraussetzungen gut in den Rahmen des beobachteten Verhaltens passen. Immerhin möchten wir noch bemerken, daß eine geringe negative Hydrierungswärme für die Hydrierung des Benzols zum 1, 4-Dihydrobenzol auf Grund anderer Beobachtungen nicht ganz unwahrscheinlich ist. Die Hydrierungswärme hierfür ist zwar nicht bekannt, hingegen hat Roth[1]) auf Grund experimenteller Daten die Möglichkeit einer negativen Hydrierungswärme für die Hydrierung des Tetrahydronaphthalins



zu einem Hexahydronaphthalin mit unbekannter Lage der Doppelbindung diskutiert. Da ferner

$$C_6H_6 + H_2 = 1,2\text{-}C_6H_8 + \sim 4{,}5 \text{ kcal} \quad \text{(der Wert ist recht unsicher)}$$

und

$$\Delta_2 - C_{10}H_{10} \rightarrow \Delta_1 C_{10}H_{10} + 4{,}9 \text{ kcal},$$

[1]) W. A. Roth, l. c. S. 173.

so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die Reaktion

$$C_6H_6 + H_2 = 1,4\text{-}C_6H_8$$

schwach endotherm ist.

Anhang.

Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen nach der ersten Methode für die Fälle $N = n = 3, 4, 5, 6$.

$n = 3$.

In diesem Falle läßt sich die Lösung auf Grund der allgemeinen Formeln (8), (10), (11) und (14) sofort hinschreiben, da nur die zwei Säkularprobleme für $\sigma_{max} = \frac{3}{2}$ und $\sigma_{max} - 1 = \frac{1}{2}$ zu lösen sind. Sie haben die Grade 1 bzw. 3.

Führen wir gemäß (9) die Funktionen

$$\varphi_0 = \varphi_{\beta\alpha\alpha},\ \varphi_1 = \varphi_{\alpha\beta\alpha},\ \varphi_2 = \varphi_{\alpha\alpha\beta}$$

ein, so haben wir nach (11) und (14) als Lösungen:

$$\text{Zu } s = \frac{3}{2}\colon\ \eta = 0,\ \varphi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_0 + \varphi_1 + \varphi_2).$$

$$\text{Zu } s = \frac{1}{2}\colon\ \eta = 3,\ \varphi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_0 + \varepsilon_3\varphi_1 + \varepsilon_3^2\varphi_2),$$

$$\varphi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_0 + \varepsilon_3^2\varphi_1 + \varepsilon_3^4\varphi_2).$$

Die Spiegelungseigenschaften der Funktionen sind folgende [wir schreiben dabei der Kürze halber $\sim$ an Stelle von (S_1')]:

$$\sim \varphi^{(0)} = \varphi^{(0)},$$
$$\sim \varphi^{(1)} = \varepsilon_3^2\varphi^{(2)},$$
$$\sim \varphi^{(2)} = \varepsilon_2^1\varphi^{(1)}.$$

Wir können also nach (25a) und (26a) die Terme charakterisieren:

$$\eta = 0\colon\ (\tfrac{3}{2}\varepsilon_2^0 +) \equiv \tfrac{3}{2}\varepsilon_3^0 -;\qquad \Delta W = 3J_0 - J \text{ (nach 6e)},$$
$$\eta = 3\colon\ (\tfrac{1}{2}\varepsilon_3^1, \varepsilon_3^{-1}) \equiv \tfrac{1}{2}\varepsilon_3^1, \varepsilon_3^{-1};\quad \Delta W = 3J_0.\qquad (\text{„ } 6e).$$

Die Wechselwirkungsenergie im (entarteten) Grundzustand $\frac{1}{2}\varepsilon_2^1, \varepsilon_3^{-1}$ wird:

$$\Delta W = 3J_0.$$

$$n = 4.$$

Wir haben drei Säkularprobleme entsprechend $\sigma = 2, 1, 0$ von den Graden 1, 4, 6. Die beiden ersten lösen wir nach (11) und (14). Mit den Bezeichnungen:

$$\varphi_0 = \varphi_{\beta\alpha\alpha\alpha}, \quad \varphi_1 = \varphi_{\alpha\beta\alpha\alpha}, \quad \varphi_2 = \varphi_{\alpha\alpha\beta\alpha\alpha}, \quad \varphi_3 = \varphi_{\alpha\alpha\alpha\beta}$$

wird:

$$\eta = 0: \ \varphi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^{3} \varphi_q,$$

$$\eta = 2: \ \varphi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^{3} \varepsilon_4^q \varphi_q,$$

$$\varphi^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^{3} \varepsilon_4^{3q} \varphi_q,$$

$$\eta = 4: \ \varphi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^{3} \varepsilon_4^{2q} \varphi_q.$$

Die Spiegelungseigenschaften [wir schreiben wieder $\sim$ statt (S_1')] und die Termcharaktere[1]) sind:

$$\begin{aligned} &\sim \varphi^{(0)} = \varphi_0 : (2\,\varepsilon_4^0 +) \\ &\left.\begin{aligned} &\sim \varphi^{(1)} = \varepsilon_4^3 \varphi^{(3)} \\ &\sim \varphi^{(3)} = \varepsilon_4^1 \varphi^{(1)} \end{aligned}\right\} : (1\,\varepsilon_4^1,\ \varepsilon_4^{-1}), \\ &\sim \varphi^{(2)} = -\varphi^{(2)} : (1\,\varepsilon_4^2 -). \end{aligned}$$

Zur Lösung des zu $\sigma = 0$ gehörigen Säkularproblems ordnen wir die 6 zu $\sigma = 0$ gehörigen Slaterfunktionen in zwei Gruppen, $j = 1, 2$; derart, daß jeweils in einer Gruppe eine Funktion aus der vorhergehenden durch zyklische Vertauschung der Spins hervorgeht:

$$\varphi_{10} = \varphi_{\alpha\beta\beta\alpha}, \quad \varphi_{11} = \varphi_{\alpha\alpha\beta\beta}, \quad \varphi_{12} = \varphi_{\beta\alpha\alpha\beta}, \quad \varphi_{13} = \varphi_{\beta\beta\alpha\alpha},$$
$$\varphi_{20} = \varphi_{\beta\alpha\beta\alpha}, \quad \varphi_{21} = \varphi_{\alpha\beta\alpha\beta}.$$

Die Spiegelungseigenschaften dieser Funktionen sind [$\sim$ statt (S_1') geschrieben]:

$$\begin{aligned} &\sim \varphi_{10} = \varphi_{10}, \\ &\sim \varphi_{11} = \varphi_{13}, \\ &\sim \varphi_{12} = \varphi_{12}, \\ &\sim \varphi_{20} = \varphi_{21}. \end{aligned}$$

[1]) Den Übergang zu den Symmetrieoperationen, welche sich auf zyklische Vertauschung und Spiegelung der Atomanordnung beziehen, nehmen wir erst vor, wenn wir auch das zu $\sigma = 0$ gehörige Säkularproblem gelöst haben.

Die Matrix wird nach (7):

	φ_{10}	φ_{11}	φ_{12}	φ_{13}	φ_{20}	φ_{21}
φ_{10}	$(\eta-2)$	0	0	0	1	1
φ_{11}	0	$(\eta-2)$	0	0	1	1
φ_{12}	0	0	$(\eta-2)$	0	1	1
φ_{13}	0	0	0	$(\eta-2)$	1	1
φ_{20}	1	1	1	1	$(\eta-4)$	0
φ_{21}	1	1	1	1	0	$(\eta-4)$

Wir transformieren nach (17):

$$\varphi^{1,(0)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^{3} \varphi_{1q},$$

$$\varphi^{1,(1)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^{3} \varepsilon_4^q \varphi_{1q},$$

$$\varphi^{1,(2)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^{3} \varepsilon_4^{2q} \varphi_{1q},$$

$$\varphi^{1,(3)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^{3} \varepsilon_4^{3q} \varphi_{1q},$$

$$\varphi^{2,(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{20} + \varphi_{21}),$$

$$\varphi_{2,(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{20} + \varepsilon_4^2 \varphi_{21}).$$

Die Spiegelungseigenschaften dieser Funktionen sind:

$$\sim \varphi^{1,(0)} = \varphi^{1,(0)}, \qquad \sim \varphi^{2,(0)} = \varphi^{2,(0)},$$
$$\sim \varphi^{1,(1)} = \varphi^{1,(3)}, \qquad \sim \varphi^{2,(2)} = -\varphi^{2,(2)}.$$
$$\sim \varphi^{1,(2)} = \varphi^{1,(2)},$$

Die Matrix zerfällt durch diese Transformation in zu den verschiedenen Potenzen von ε_4 (Werten von K) gehörigen Teilmatrizen; die Transformation liefert:

	$\varphi^{1,(0)}$	$\varphi^{(2,0)}$	$\varphi^{1_4(1)}$	$\varphi^{1,(2)}$	$\varphi^{2,(2)}$	$\varphi^{1,(3)}$
$\varphi^{1,(0)}$	$(\eta-2)$	$\frac{4}{\sqrt{2}}$				
$\varphi^{2,(0)}$	$\frac{4}{\sqrt{2}}$	$(\eta-4)$				
$\varphi^{1,(1)}$			$(\eta-2)$			
$\varphi^{1,(2)}$				$(\eta-2)$		
$\varphi^{2,(2)}$					$(\eta-4)$	
$\varphi^{1,(3)}$						$(\eta-2)$

Die Lösungen sind:

Eigenwert	Eigenfunktion	Termcharakter	ΔW nach (6e)
$\eta=0$	$\frac{\varphi^{1,(0)}+\varphi^{2,(0)}}{\sqrt{2}}$	$(2\,\varepsilon_4^0+)\equiv 2\,\varepsilon_4^2-$	$4J_0-4J$
$\eta=6$ (neu)	$\frac{\varphi^{1,(0)}-2\,\varphi^{2,(0)}}{\sqrt{5}}$	$(0\,\varepsilon_4^0+)\equiv 0\,\varepsilon_4^2-$	$4J_0+2J$
$\eta=2$	$\varphi^{1,(1)}$ $\varphi^{1,(3)}$	$\left.\begin{matrix}(1\,\varepsilon_4^1)\\(1\,\varepsilon_4^3)\end{matrix}\right\}\equiv 1\,\varepsilon_4^1,\ \varepsilon_4^{-1}$	$4J_0-2J$
(neu)	$\varphi^{1,(2)}$	$(0\,\varepsilon_4^2-)\equiv 0\,\varepsilon_4^0+$	
$\eta=4$	$\varphi^{2,(2)}$	$(1\,\varepsilon_4^2-)\equiv 1\,\varepsilon_4^0+$	$4J_0$

Zum Spin $s=0$ gehören diejenigen Eigenwerte (zwei), welche bei Lösung der Determinante zu $\sigma=0$ neu auftreten. Also erstens $\eta=6$. Welche von den drei zu $=2$ gehörigen Eigenfunktionen (bei $\sigma=1$ treten nur zwei Eigenfunktionen hierzu auf) zu $s=0$ gehört, ist dadurch bestimmt, daß $\varphi^{1,(2)}$ eine Symmetrie aufweist, die keine der zu $\eta=2$ gehörigen Eigenfunktionen aus der Determinante zu $\sigma=1$ hat. Der Übergang vom eingeklammerten Termcharakter zum nicht eingeklammerten vollzieht sich nach (25b) und (30).

Die Wechselwirkungsenergie im Grundzustand $0\,\varepsilon_4^2-$ mit $\eta=6$ wird:

$$\Delta W = 4J_0 + 2J.$$

$n=5$.

Wir haben drei Säkularprobleme gehörig zu $\sigma=\frac{5}{2},\frac{3}{2},\frac{1}{2}$ von den Graden 1, 5, 10. Die beiden ersten lösen wir nach (11) und (14); mit den Bezeichnungen:

$$\varphi_0=\varphi_{\beta\alpha\alpha\alpha\alpha},\quad \varphi_1=\varphi_{\alpha\beta\alpha\alpha\alpha},\quad \cdots,\quad \varphi_4=\varphi_{\alpha\alpha\alpha\alpha\beta}$$

werden die Lösungen:

Eigenwert	Eigenfunktion	Termcharakter
$\eta = 0$	$\varphi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{q=0}^{4} \varphi_q$	$(\frac{5}{2}\, \varepsilon_b^0 +)$
$\eta = 2\left(1 - \cos\frac{2\pi}{5}\right)$	$\varphi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{q=0}^{4} \varepsilon_b^q \varphi_q$	$\frac{3}{2}\, (\varepsilon_b^1, \varepsilon_b^{-1})$
$= 2 - (\varepsilon_b^1 + \varepsilon_b^{-1})$	$\varphi^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{q=0}^{4} \varepsilon_b^{4q} \varphi_q$	
$\eta = 2\left(1 - \cos 2 \cdot \frac{2\pi}{5}\right)$	$\varphi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{q=0}^{4} \varepsilon_b^{2q} \varphi_q$	$\frac{3}{2}\, (\varepsilon_b^2, \varepsilon_b^{-2})$
$= 2 - (\varepsilon_b^2 + \varepsilon_b^{-2})$	$\varphi^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{p=0}^{4} \varepsilon_b^{3q} \varphi_q$	

Zur Lösung des zu $\sigma = \frac{1}{2}$ gehörigen Säkularproblems teilen wir die 10 hierzu gehörigen Slaterfunktionen in zwei Gruppen, $j = 1, 2$:

$$\varphi_{10} = \varphi_{\beta\beta\alpha\alpha\alpha}, \quad \varphi_{11} = \varphi_{\alpha\beta\beta\alpha\alpha}, \quad \cdots, \quad \varphi_{14} = \varphi_{\beta\alpha\alpha\alpha\beta}.$$
$$\varphi_{20} = \varphi_{\beta\alpha\beta\alpha\alpha}, \quad \varphi_{21} = \varphi_{\alpha\beta\alpha\beta\alpha}, \quad \cdots, \quad \varphi_{24} = \varphi_{\alpha\beta\alpha\alpha\beta}.$$

Die Spiegelungseigenschaften sind:

$$\sim \varphi_{10} = \varphi_{13}, \qquad \sim \varphi_{20} = \varphi_{23},$$
$$\sim \varphi_{11} = \varphi_{12}, \qquad \sim \varphi_{21} = \varphi_{31},$$
$$\sim \varphi_{14} = \varphi_{14}, \qquad \sim \varphi_{23} = \varphi_{24}.$$

Die Matrix des Säkularproblems wird nach (7):

	φ_{10}	φ_{11}	φ_{12}	φ_{13}	φ_{14}	φ_{20}	φ_{21}	φ_{22}	φ_{23}	φ_{24}
φ_{10}	$(\eta-2)$	0	0	0	0	1	0	0	0	1
φ_{11}	0	$(\eta-2)$	0	0	0	1	1	0	0	0
φ_{12}	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	1	1	0	0
φ_{13}	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	1	1	0
φ_{14}	0	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	1	1
φ_{20}	1	1	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	1	0
φ_{21}	0	1	1	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	1
φ_{22}	0	0	1	1	0	1	0	$(\eta-4)$	0	1
φ_{23}	0	0	0	1	1	1	1	0	$(\eta-4)$	0
φ_{24}	1	0	0	0	1	0	1	1	0	$(\eta-4)$

Wir transformieren nach (17):

$$\left.\begin{aligned} \varphi^{1,(K)} &= \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{q=0}^{4} \varepsilon_5^{Kq} \varphi_{1q}, \\ \varphi^{2,(K)} &= \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{q=0}^{4} \varepsilon_5^{Kq} \varphi_{2q}, \end{aligned}\right\} \quad K = 0, 1, 2, 3, 4.$$

Die Spiegelungseigenschaften sind:

$$\begin{aligned} \sim \varphi^{1,(0)} &= \varphi^{1,(0)}, & \sim \varphi^{2,(0)} &= \varphi^{2,(0)}, \\ \sim \varphi^{1,(1)} &= \varepsilon_5^3 \varphi^{1,(4)}, & \sim \varphi^{2,(1)} &= \varepsilon_5^2 \varphi^{2,(4)}, \\ \sim \varphi^{1(K)} &= \varepsilon_5 \varphi^{1,(3)}, & \sim \varphi^{2,(2)} &= \varepsilon_5^4 \varphi^{2,(3)}. \end{aligned}$$

Es kombinieren nur Funktionen mit gleichem K. Die Matrix zerfällt durch die Transformation in 5 Teilmatrizen. Sie lauten:

Zu $K = 0$:

	$\varphi^{1,(0)}$	$\varphi^{2,(0)}$
$\varphi^{1,(0)}$	$(\eta - 2)$	2
$\varphi^{2,(0)}$	2	$(\eta - 2)$

Zu $K = 1$:

	$\varphi^{1,(1)}$	$\varphi^{2,(1)}$
$\varphi^{1,(1)}$	$(\eta - 2)$	$(1 + \varepsilon_5^1)$
$\varphi^{2,(1)}$	$(1 + \varepsilon_5^{-1})$	$(\eta - 4 + \varepsilon_5^2 + \varepsilon_5^{-2})$

Zu $K = 4$:

	$\varphi^{1,(4)}$	$\varphi^{2,(4)}$
$\varphi^{1,(4)}$	$(\eta - 2)$	$(1 + \varepsilon_5^4)$
$\varphi^{2,(4)}$	$(1 + \varepsilon_5^{-4})$	$(\eta - 4 + \varepsilon_5^4 + \varepsilon_5^{-4})$

Zu $K = 2$:

	$\varphi^{1,(2)}$	$\varphi^{2,(2)}$
$\varphi^{1,(2)}$	$(\eta - 2)$	$(1 + \varepsilon_5^2)$
$\varphi^{2,(2)}$	$(1 + \varepsilon_5^{-2})$	$(\eta - 4 + \varepsilon_5^1 + \varepsilon_5^{-1})$

Zu $K = 3$:

	$\varphi^{1,(3)}$	$\varphi^{2,(3)}$
$\varphi^{1,(3)}$	$(\eta - 2)$	$(1 + \varepsilon_5^3)$
$\varphi^{2,(3)}$	$(1 + \varepsilon_5^{-3})$	$(\eta - 4 + \varepsilon_5^3 + \varepsilon_5^{-3})$

Die Matrizen, gehörig zu $K = 1, 4$ bzw. $2, 3$, sind jeweils transponierte Matrizen. Zu ihnen gehören jeweils dieselben Eigenwerte; die zu demselben

Eigenwert gehörigen Eigenfunktionen, die sich aus $K = 1, 4$ bzw. $2, 3$ ergeben, sind jeweils konjugiert komplex zueinander.

Die Lösungen werden [die Eigenfunktionen schreiben wir nur dort auf, wo aus ihnen der Spiegelungscharakter des zugehörigen Terms abzuleiten ist; Die uneingeklammerten Termcharaktere ergeben sich nach (25a), (26a)]:

Eigenwert	Eigenfunktion	Termcharakter	W_J nach (6c)
$\eta = 0$	$\frac{\varphi^{1,(0)} + \varphi^{2,(0)}}{\sqrt{2}}$	$(\frac{5}{2}\, \varepsilon_5^0 +) \equiv \frac{5}{2}\, \varepsilon_5^0 +$	$5J_0 - 5J$
$\eta = 4$	$\frac{\varphi^{1,(0)} - \varphi^{2,(0)}}{\sqrt{2}}$	$(\frac{3}{2}\, \varepsilon_5^0 +) \equiv \frac{3}{2}\, \varepsilon_5^0 +$	$5J_0 - J$
$\eta = 3 + (\varepsilon_5^2 + \varepsilon_5^{-2})$ $= 2\left(1 - \cos\frac{2\pi}{5}\right)^*$ $= \frac{5 - \sqrt{5}}{2} = 1{,}38$		$(\frac{3}{2}\, \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}) \equiv \frac{3}{2}\, \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}$	$5J_0 - 3{,}62J$
$\eta = 3 - 2(\varepsilon_5^2 + \varepsilon_5^{-2})$ $= 3 - 4\cos\frac{2\pi}{5} \cdot 2^*$ (neu) $= 4 + \sqrt{5} = 6{,}24$		$(\frac{1}{2}\, \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}) \equiv \frac{1}{2}\, \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}$	$5J_0 + 1{,}24J$
$\eta = 3 + (\varepsilon^1 + \varepsilon^{-1})$ $= 2\left(1 - \cos\frac{2\pi}{5} \cdot 2\right)^*$ $= \frac{5 + \sqrt{5}}{2} = 3{,}62$		$(\frac{3}{2}\, \varepsilon_5^2, \varepsilon_5^{-2}) \equiv \frac{3}{2}\, \varepsilon_5^2, \varepsilon_5^{-2}$	$5J_0 - 1{,}38J$
$\eta = 3 - 2(\varepsilon_5^1 + \varepsilon_5^{-1})$ $= 3 - 4\cos\frac{2\pi}{5}$* (neu) $= 4 - \sqrt{5} = 1{,}76$		$(\frac{1}{2}\, \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}) \equiv \frac{1}{2}\, \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}$	$5J_0 - 3{,}24J$

Die Zuordnung der gefundenen Terme zu den Werten von s ist hier sofort vorzunehmen. Die Energiestörung des zweifach entarteten Grundzustandes $\frac{1}{2}\, \varepsilon_5^1,\ \varepsilon_5^{-1}$ $(\eta = 6{,}24)$ wird:

$$W = 5J_0 + 1{,}24J.$$

* Es ist $\cos\frac{2\pi}{5} = \frac{\sqrt{5} - 1}{4}$, $\cos\frac{2\pi}{5} \cdot 2 = -\frac{\sqrt{5} + 1}{4}$.

$n = 6$.

Wir haben 4 Säkularprobleme entsprechend $\sigma = 3, 2, 1, 0$ von den Graden 1, 6, 15, 20. Das erste und zweite von diesen liefert, wenn wir setzen

$$\varphi_0 = \varphi_{\beta aaaaa}, \quad \varphi_1 = \varphi_{a\beta aaaa}, \quad \cdots, \quad \varphi_5 = \varphi_{aaaaa\beta}$$

nach (11) und (14) die Lösungen:

Eigenwerte	Eigenfunktionen	Termcharakter
$\eta = 0$	$\varphi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^{5} \varphi_q$	$(3\, \varepsilon_6^0 +)$
$\eta = 2\left(1 - \cos\frac{2\pi}{6}\right) = 1$	$\varphi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^{5} \varepsilon_6^q \varphi_q$ $\varphi^{(5)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^{5} \varepsilon_6^{5q} \varphi_q$	$(2\, \varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1})$
$\eta = 2\left(1 - \cos\frac{2\pi}{6} \cdot 2\right) = 3$	$\varphi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^{5} \varepsilon_6^{2q} \varphi_q$ $\varphi^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^{5} \varepsilon_6^{4q} \varphi_q$	$(2\, \varepsilon_6^2, \varepsilon_6^{-2})$
$\eta = 2\left(1 - \cos\frac{2\pi}{6} \cdot 3\right) = 4$	$\varphi^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^{5} \varepsilon_6^{3q} \varphi_q$	$(2\, \varepsilon^3 -)$

Zur Lösung des zu $\sigma = 1$ gehörigen Säkularproblems teilen wir die zu $\sigma = 1$ gehörigen 15 Slaterfunktionen in drei Gruppen, $j = 1, 2, 3$

$$\varphi_{10} = \varphi_{\beta\beta\beta aaaa}, \quad \varphi_{11} = \varphi_{a\beta\beta aaa}, \quad \cdots, \quad \varphi_{15} = \varphi_{\beta aaaa\beta},$$
$$\varphi_{20} = \varphi_{\beta a\beta aaa}, \quad \varphi_{21} = \varphi_{a\beta a\beta aa}, \quad \cdots, \quad \varphi_{25} = \varphi_{a\beta aaa\beta},$$
$$\varphi_{30} = \varphi_{\beta aa\beta aa}, \quad \varphi_{31} = \varphi_{a\beta aa\beta a}, \quad \varphi_{32} = \varphi_{aa\beta aa\beta}.$$

Die Funktionen haben folgende Spiegelungseigenschaften [wir schreiben wieder $\sim$ an Stelle von (S_1')]:

$$\sim \varphi_{10} = \varphi_{14}, \quad \sim \varphi_{20} = \varphi_{23}, \quad \sim \varphi_{30} = \varphi_{32},$$
$$\sim \varphi_{11} = \varphi_{13}, \quad \sim \varphi_{21} = \varphi_{22}, \quad \sim \varphi_{31} = \varphi_{31}.$$
$$\sim \varphi_{12} = \varphi_{12}, \quad \sim \varphi_{24} = \varphi_{25},$$
$$\sim \varphi_{15} = \varphi_{15},$$

Die Matrix des Säkularproblems wird nach (7):

	φ_{10}	φ_{11}	φ_{12}	φ_{13}	φ_{14}	φ_{15}	φ_{20}	φ_{21}	φ_{22}	φ_{23}	φ_{24}	φ_{25}	φ_{30}	φ_{31}	φ_{32}
φ_{10}	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0
φ_{11}	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
φ_{12}	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
φ_{13}	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0
φ_{14}	0	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0
φ_{15}	0	0	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	1	1	0	0	0
φ_{20}	1	1	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	0	1	0	1
φ_{21}	0	1	1	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	1	1	0
φ_{22}	0	0	1	1	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	1	1
φ_{23}	0	0	0	1	1	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	1	0	1
φ_{24}	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	1	0
φ_{25}	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	1
φ_{30}	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	0	$(\eta-4)$	0	0
φ_{31}	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	0	$(\eta-4)$	0
φ_{32}	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	$(\eta-4)$

Wir transformieren nach (17):

$$\varphi^{1,(K)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^{5} \varepsilon_6^{Kq} \varphi_{1q}, \qquad K = 0, 1, 2, 3, 4, 5,$$

$$\varphi^{2,(K)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^{5} \varepsilon_6^{Kq} \varphi_{2q}, \qquad K = 0, 1, 2, 3, 4, 5,$$

$$\varphi^{3,(K)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{q=0}^{2} \varepsilon_6^{Kq} \varphi_{3q}, \qquad K = 0, 2, 4.$$

Die Spiegelungseigenschaften der neuen Funktionen sind:

$$\sim \varphi^{1,(6)} = \varphi^{1,(0)}, \quad \sim \varphi^{2,(0)} = \varphi^{2,(0)}, \quad \sim \varphi^{3,(0)} = \varphi^{3,(0)},$$
$$\sim \varphi^{1,(1)} = \varepsilon_6^4 \varphi^{1,(5)}, \quad \sim \varphi^{2,(1)} = \varepsilon_6^3 \varphi^{2,(5)}, \quad \sim \varphi^{3,(2)} = \varphi^{3,(4)},$$
$$\sim \varphi^{1,(2)} = \varepsilon_6^2 \varphi^{1,(4)}, \quad \sim \varphi^{2,(2)} = \varphi^{2,(4)},$$
$$\sim \varphi^{1,(3)} = \varphi^{1,(3)}, \quad \sim \varphi^{2,(3)} = \varepsilon_6^3 \varphi^{2,(3)},$$

wie sich leicht aus den Spiegelungseigenschaften der Funktionen φ_{jq} ergibt.

Durch die Transformation zerfällt die Matrix in Teilmatrizen nach Werten von K. Die Matrizen, welche zu K und $6-K$ gehören, sind transponierte Matrizen und haben jeweils dieselben Eigenwerte mit konjugiert komplexen Eigenfunktionen. Es genügt deshalb, die Matrizen für die Werte $K = 0, 1, 2, 3$ hinzuschreiben. Diese werden:

Zu $K = 0$:

	$\varphi^{1,(0)}$	$\varphi^{2,(0)}$	$\varphi^{3,(0)}$
$\varphi^{1,(0)}$	$(\eta - 2)$	2	0
$\varphi^{2,(0)}$	2	$(\eta - 4)$	$2\sqrt{2}$
$\varphi^{3,(0)}$	0	$2\sqrt{2}$	$(\eta - 4)$

Zu $K = 1$:

	$\varphi^{1,(1)}$	$\varphi^{2,(1)}$
$\varphi^{1,(1)}$	$(\eta - 2)$	$(1 + \varepsilon_6^1)$
$\varphi^{2,(1)}$	$(1 + \varepsilon_6^{-1})$	$(\eta - 4)$

Zu $K = 2$:

	$\varphi^{1,(2)}$	$\varphi^{2,(2)}$	$\varphi^{3,(2)}$
$\varphi^{1,(2)}$	$(\eta - 2)$	$(1 + \varepsilon_6^2)$	0
$\varphi^{2,(2)}$	$(1 + \varepsilon_6^{-2})$	$(\eta - 4)$	$\sqrt{2}\,(1 + \varepsilon_6^2)$
$\varphi^{3,(1)}$	0	$\sqrt{2}\,(1 + \varepsilon_6^{-2})$	$(\eta - 4)$

Zu $K = 3$:

	$\varphi^{1,(3)}$	$\varphi^{2,(3)}$
$\varphi^{1,(3)}$	$(\eta - 2)$	0
$\varphi^{2,(3)}$	0	$(\eta - 4)$

Als Eigenwerte und Termcharaktere ergeben sich:

Eigenwerte	Termcharakter	Eigenwerte	Termcharakter
$\eta = 0$	$(3\,\varepsilon_6^0 +)$	$\eta = 3$	$(2\,\varepsilon_6^3, \varepsilon_6^{-3})$
$\eta = 5 + \sqrt{5}$ (neu)	$(1\,\varepsilon_6^0 +)$	$\eta = \frac{7}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{17}$ (neu)	$(1\,\varepsilon_6^3, \varepsilon_6^{-3})$
$\eta = 5 - \sqrt{5}$ (neu)	$(1\,\varepsilon_6^0 +)$	$\eta = \frac{7}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{17}$ (neu)	$(1\,\varepsilon_6^3, \varepsilon_6^{-3})$
$\eta = 1$	$(2\,\varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1})$	$\eta = 2$ (neu)	$(1\,\varepsilon_6^3 +)$
$\eta = 5$ (neu)	$(1\,\varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1})$	$\eta = 4$	$(2\,\varepsilon_6^3 -)$

Die Werte von s ergeben sich daraus, daß alle neu auftretenden Eigenwerte zu $s = 1$ gehören müssen. Der (+)- oder (—)-Charakter der Terme ergibt sich leicht aus den angegebenen Spiegelungseigenschaften der transformierten Funktionen.

Es bleibt noch die Aufstellung und Lösung des Säkularproblems für $\sigma = 0$. Wir teilen die hierzu gehörigen Slaterfunktionen in vier Gruppen $j = 1, 2, 3, 4$:

$$\varphi_{10} = \varphi_{\beta\beta\beta\alpha\alpha\alpha}, \quad \varphi_{11} = \varphi_{\alpha\beta\beta\beta\alpha\alpha}, \quad \ldots, \quad \varphi_{15} = \varphi_{\beta\beta\alpha\alpha\alpha\beta},$$
$$\varphi_{20} = \varphi_{\beta\beta\alpha\beta\alpha\alpha}, \quad \varphi_{21} = \varphi_{\alpha\beta\beta\alpha\beta\alpha}, \quad \ldots, \quad \varphi_{25} = \varphi_{\beta\alpha\beta\alpha\alpha\beta},$$
$$\varphi_{30} = \varphi_{\alpha\alpha\beta\alpha\beta\beta}, \quad \varphi_{31} = \varphi_{\beta\alpha\alpha\beta\alpha\beta}, \quad \ldots, \quad \varphi_{35} = \varphi_{\alpha\beta\alpha\beta\beta\alpha},$$
$$\varphi_{41} = \varphi_{\beta\alpha\beta\alpha\beta\alpha}, \quad \varphi_{42} = \varphi_{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta}.$$

Diese Funktionen haben folgende Spiegelungseigenschaften:

$$\sim \varphi_{10} = \varphi_{13}, \quad \sim \varphi_{20} = \varphi_{30}, \quad \sim \varphi_{41} = \varphi_{42}.$$
$$\sim \varphi_{11} = \varphi_{12}, \quad \sim \varphi_{21} = \varphi_{35},$$
$$\sim \varphi_{14} = \varphi_{15}, \quad \sim \varphi_{22} = \varphi_{34},$$
$$\sim \varphi_{23} = \varphi_{33},$$
$$\sim \varphi_{24} = \varphi_{32},$$
$$\sim \varphi_{25} = \varphi_{31}.$$

Die Matrix des Säkularproblems wird nach (7):

	φ_{10}	φ_{11}	φ_{12}	φ_{13}	φ_{14}	φ_{15}	φ_{20}	φ_{21}	φ_{22}	φ_{23}	φ_{24}	φ_{25}	φ_{30}	φ_{31}	φ_{32}	φ_{33}	φ_{34}	φ_{35}	φ_{41}	φ_{42}
φ_{10}	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
φ_{11}	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
φ_{12}	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
φ_{13}	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
φ_{14}	0	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
φ_{15}	0	0	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0
φ_{20}	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	1
φ_{21}	0	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0
φ_{22}	0	0	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	1
φ_{23}	0	0	0	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0
φ_{24}	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	0	1	0	0	0	0	1
φ_{25}	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	0	1	0	0	1	0
φ_{30}	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	0	1	0
φ_{31}	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	0	1
φ_{32}	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	1	0
φ_{33}	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	1
φ_{34}	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	0
φ_{35}	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1
φ_{41}	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0	$(\eta-6)$	0
φ_{42}	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0	$(\eta-6)$

Wir transformieren nach (17):

$$\left.\begin{aligned} \varphi^{1,(K)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^{5} \varepsilon_6^{Kq}\, \varphi_{1q}, \\ \varphi^{2,(K)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^{5} \varepsilon_6^{Kq}\, \varphi_{2q}, \\ \varphi^{3,(K)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^{5} \varepsilon_6^{Kq}\, \varphi_{3q}, \end{aligned}\right\} \quad K = 0, 1, 2, 3, 4, 5.$$

$$\varphi^{4,(K)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{q=0}^{1} \varepsilon_6^{Kq}\, \varphi_{4q}, \qquad K = 0, 3.$$

Die Spiegelungseigenschaften der neuen Funktionen sind:

$$\begin{aligned} &\sim \varphi^{1,(0)} = \varphi^{1,(0)}, && \sim \varphi^{2,(0)} = \varphi^{3,(0)}, && \sim \varphi^{4,(0)} = \varphi^{4,(0)}, \\ &\sim \varphi^{1,(1)} = \varepsilon_6^3\, \varphi^{1,(5)}, && \sim \varphi^{2,(1)} = \varphi^{3,(5)}, && \sim \varphi^{4,(3)} = \varepsilon_6^3\, \varphi^{4,(3)}, \\ &\sim \varphi^{1,(2)} = \varphi^{1,(4)}, && \sim \varphi^{2,(2)} = \varphi^{3,(4)}, \\ &\sim \varphi^{1,(3)} = \varepsilon_6^3\, \varphi^{1,(3)}, && \sim \varphi^{2,(3)} = \varphi^{3,(3)}, \\ & && \sim \varphi^{2,(4)} = \varphi^{3,(2)}, \\ & && \sim \varphi^{2,(5)} = \varphi^{3,(1)}, \end{aligned}$$

wie sich aus denjenigen der φ_{jq} ergibt. ($\varepsilon_6^3 = -1$.)

Durch die Transformation zerfällt die Matrix in Teilmatrizen, die zu den Werten $K = 0, 1, \ldots, 5$ gehören. Die Matrizen, welche zu K und $n - K$ gehören, sind transponierte Matrizen mit gleichen Eigenwerten und konjugiert komplexen Eigenfunktionen. Es genügt wieder, die Matrizen für $K = 0, 1, 2, 3$ hinzuschreiben. Für $K = 0$ und $K = 3$ können wir hier durch Ausnutzung der Spiegelungssymmetrie noch einen etwas weiter gehenden Zerfall erreichen. Führen wir nämlich an Stelle von $\varphi^{2,(0)}$ und $\varphi^{3,(0)}$ ein:

$$\frac{\varphi^{2,(0)} + \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad \frac{\varphi^{2,(0)} - \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}},$$

und an Stelle von $\varphi^{2,(3)}$ und $\varphi^{3,(3)}$:

$$\frac{\varphi^{2,(3)} + \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad \frac{\varphi^{2,(3)} - \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}},$$

so sind diese Funktionen für das +-Zeichen spiegelungssymmetrisch und für das —-Zeichen antisymmetrisch. Da der Energieoperator spiegelungssymmetrisch ist, so müssen die Matrixelemente in bezug auf eine (+)-Funktion und eine (—)-Funktion verschwinden. Für den Fall $K = 0$ haben die noch übrigen Funktionen $\varphi^{1,(0)}$, $\varphi^{4,(0)}$ die (+)-Eigenschaft. Es

verschwinden also alle mit der Funktion $\frac{\varphi^{2,(0)} - \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}}$ gebildeten Matrixelemente, außer dem Diagonalelement. Ähnlich haben im Falle $K = 3$ die noch übrigen Funktionen $\varphi^{1,(3)}$, $\varphi^{4,(3)}$ die (—)-Eigenschaft. Es verschwinden also alle mit der Funktion $\frac{\varphi^{2,(3)} + \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}}$ gebildeten Matrixelemente außer dem Diagonalelement.

Die Matrizen werden:

Zu $K = 0$:

	$\frac{\varphi^{2,(0)} - \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}}$	$\frac{\varphi^{2,(0)} + \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}}$	$\varphi^{1,(0)}$	$\varphi^{4,(0)}$
$\frac{\varphi^{2,(0)} - \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}}$	$(\eta - 6)$	0	0	0
$\frac{\varphi^{2,(0)} + \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}}$	0	$(\eta - 2)$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{6}$
$\varphi^{1,(0)}$	0	$\sqrt{2}$	$(\eta - 2)$	0
$\varphi^{4,(0)}$	0	$\sqrt{6}$	0	$(\eta - 6)$

Zu $K = 1$:

	$\varphi^{1,(1)}$	$\varphi^{2,(1)}$	$\varphi^{3,(1)}$
$\varphi^{1,(1)}$	$(\eta - 2)$	1	-1
$\varphi^{2,(1)}$	1	$(\eta - 4)$	-1
$\varphi^{3,(1)}$	-1	-1	$(\eta - 4)$

Zu $K = 2$:

	$\varphi^{1,(2)}$	$\varphi^{2,(2)}$	$\varphi^{3,(2)}$
$\varphi^{1,(2)}$	$(\eta - 2)$	1	1
$\varphi^{2,(2)}$	1	$(\eta - 4)$	-1
$\varphi^{3,(2)}$	1	-1	$(\eta - 4)$

Zu $K = 3$:

	$\frac{\varphi^{2,(3)} + \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}}$	$\frac{\varphi^{2,(3)} - \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}}$	$\varphi^{1,(3)}$	$\varphi^{4,(3)}$
$\frac{\varphi^{2,(3)} + \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}}$	$(\eta - 2)$	0	0	0
$\frac{\varphi^{2,(3)} - \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}}$	0	$(\eta - 6)$	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{6}$
$\varphi^{1,(3)}$	0	$\sqrt{2}$	$(\eta - 2)$	0
$\varphi^{4,(3)}$	0	$-\sqrt{6}$	0	$(\eta - 6)$

Als Eigenwerte und Eigenfunktionen ergeben sich (die Eigenfunktionen sind nicht normiert):

Eigenwert	Eigenfunktion	Termcharakter	ΔW
$\eta = 0$	$\varphi^{1,(0)} + \varphi^{2,(0)} + \varphi^{3,(0)} + \varphi^{4,(0)}$	$(3\,\varepsilon_6^0\,+) \equiv 3\,\varepsilon_6^3\,+$	$6J_0 - 6J$
$\eta = 5 + \sqrt{5}$	$\frac{\varphi^{2,(0)} + \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{3+\sqrt{5}}\varphi^{1,(0)} - \frac{\sqrt{6}}{-1+\sqrt{5}}\varphi^{4,(0)}$	$(1\,\varepsilon_6^0\,+) \equiv 1\,\varepsilon_6^3\,+$	$6J_0 + 1{,}24J$
$\eta = 5 - \sqrt{5}$	$\frac{\varphi^{2,(0)} + \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{3-\sqrt{5}}\varphi^{1,(0)} - \frac{\sqrt{6}}{1+\sqrt{5}}\varphi^{4,(0)}$	$(1\,\varepsilon_6^0\,+) \equiv (1\,\varepsilon_6^3\,+)$	$6J_0 - 3{,}24J$
$\eta = 6$ (neu)	$\frac{\varphi^{2,(0)} - \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}}$	$(0\,\varepsilon_6^0\,-) \equiv 0\,\varepsilon_6^3\,-$	$6J_0$
$\eta = 1$	$2\,\varphi^{1,(1)} + \varphi^{2,(1)} - \varphi^{3,(1)}$ $2\,\varphi^{1,(5)} + \varphi^{2,(5)} - \varphi^{3,(5)}$	$(2\,\varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}) \equiv 2\,\varepsilon_6^3, \varepsilon_6^{-2}$	$6J_0 - 5J$
$\eta = 5$	$\varphi^{2,(1)} + \varphi^{3,(1)}$ $\varphi^{2,(5)} + \varphi^{3,(5)}$	$(1\,\varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}) \equiv 1\,\varepsilon_6^3, \varepsilon_6^{-2}$	$6J_0 - J$
$\eta = 4$ (neu)	$\varphi^{1,(1)} - \varphi^{2,(1)} + \varphi^{3,(1)}$ $\varphi^{1,(5)} - \varphi^{2,(5)} + \varphi^{3,(5)}$	$(0\,\varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}) \equiv 0\,\varepsilon_6^3, \varepsilon_6^{-2}$	$6J_0 - 2J$
$\eta = 3$	$\varphi^{2,(2)} + \varphi^{3,(2)}$ $\varphi^{2,(4)} + \varphi^{3,(4)}$	$(2\,\varepsilon_6^2, \varepsilon_6^{-2}) \equiv 2\,\varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}$	$6J - 3J_0$
$\eta = \frac{7}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{17}$	$\varphi^{1,(2)} - \frac{5+\sqrt{17}}{1+\sqrt{17}}(\varphi^{2,(2)} + \varphi^{3,(2)})$ $\varphi^{1,(4)} - \frac{5+\sqrt{17}}{1+\sqrt{17}}(\varphi^{2,(4)} + \varphi^{3,(4)})$	$(1\,\varepsilon_6^2, \varepsilon_6^{-2}) \equiv 1\,\varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}$	$6J_0 - 0{,}44J$
$\eta = \frac{7}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{17}$	$\varphi^{1,(2)} - \frac{5-\sqrt{17}}{1-\sqrt{17}}(\varphi^{2,(2)} + \varphi^{3,(2)})$ $\varphi^{1,(4)} - \frac{5-\sqrt{17}}{1-\sqrt{17}}(\varphi^{2,(4)} + \varphi^{3,(4)})$	$(1\,\varepsilon_6^2, \varepsilon_6^{-2}) \equiv 1\,\varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}$	$6J_0 - 4{,}56J$
$\eta = 2$	$\varphi^{2,(3)} + \varphi^{3,(3)}$	$(1\,\varepsilon_6^3\,+) \equiv 1\,\varepsilon_6^0\,-$	$6J_0 - 4J$
$\eta = 4$	$\frac{\varphi^{2,(3)} - \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi^{1,(3)} - \frac{\sqrt{6}}{2}\varphi^{4,(3)}$	$(2\,\varepsilon_6^3\,-) \equiv 2\,\varepsilon_6^0\,+$	$6J_0 - 2J$
$\eta = 5 + \sqrt{13}$ (neu)	$\frac{\varphi^{2,(3)} - \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{3+\sqrt{13}}\varphi^{1,(3)} + \frac{\sqrt{6}}{-1+\sqrt{13}}\varphi^{4,(3)}$	$(0\,\varepsilon_6^3\,-) \equiv 0\,\varepsilon_6^0\,+$	$6J_0 + 2{,}6J$
$\eta = 5 - \sqrt{13}$ (neu)	$\frac{\varphi^{2,(3)} - \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{3-\sqrt{13}}\varphi^{1,(3)} + \frac{\sqrt{6}}{-1-\sqrt{13}}\varphi^{4,(3)}$	$(0\,\varepsilon_6^3\,-) \equiv 0\,\varepsilon_6^0\,+$	$6J_0 - 4{,}6J$

Der Übergang von den eingeklammerten zu den nichteingeklammerten Termcharakteren ergibt sich nach (25b), (31).

Der tiefste Energiewert gehört zu $\eta = 5 + \sqrt{13} = 8{,}6$. Er ist ein $0\,\varepsilon_6^0$ +-Term. Die Wechselwirkungsenergie im Grundzustand ist

$$\Delta W = 6\,J_0 + 2{,}6\,J.$$

Diese Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik der Universität Leipzig begonnen und in Stuttgart zu Ende geführt. Den Herren Professoren F. Hund und besonders W. Heisenberg bin ich für wertvolle Diskussionen und Förderung bei der quantentheoretischen Seite der Arbeit zu Dank verpflichtet; meinem Bruder W. Hückel für solche in chemischen Fragen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft habe ich für ein Forschungsstipendium zu danken, das meinen Aufenthalt in Leipzig ermöglichte.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik, April 1931.

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Über das kontinuierliche Ramanspektrum und sein Verhalten beim kritischen Punkt.

Von **G. Placzek** und **W. R. van Wijk** in Utrecht.

(Eingegangen am 19. April 1931.)

Es wird der Ursprung des im Streuspektrum von Flüssigkeiten auftretenden kontinuierlichen Grundes diskutiert und zwischen Fluoreszenz, Rotationsramaneffekt und durch Schwingungen von Molekülkomplexen verursachtem Ramaneffekt unterschieden. Bei Annäherung an den kritischen Mischungspunkt binärer Gemische ist ein starkes Anwachsen des letzteren zu erwarten. Es werden Polarisationsmessungen im Opaleszenzgebiet mitgeteilt, die diesen Schluß bestätigen: Der Depolarisationsgrad eines Kontinuums, dessen Anwachsen im Gebiet der kritischen Opaleszenz bereits früher festgestellt worden war, erweist sich als stark verschieden von dem der unverschobenen Linien. Dies zeigt, daß die beobachtete Intensitätszunahme nicht bloß durch verstärkte Rayleighstreuung des bereits im Hg-Spektrum vorhandenen kontinuierlichen Grundes verursacht sein kann, sondern tatsächlich Verstärkung des kontinuierlichen Ramaneffekts vorliegt.

Im Streuspektrum einer Reihe von Flüssigkeiten tritt neben den unverschobenen und verschobenen Linien noch ein kontinuierlicher Grund auf; über dessen Natur liegt erst eine geringe Zahl von Untersuchungen vor. Auf Grund des bisher bekannten Materials ist anzunehmen, daß es sich hierbei um drei verschiedene Typen von Erscheinungen handelt:

1. Zum Teil ist das Auftreten des Kontinuums an die Existenz von Verunreinigungen gebunden und stellt eine durch diese hervorgerufene *Fluoreszenzstrahlung* dar; es verschwindet nach entsprechend durchgreifender chemischer Vorbehandlung der Streuflüssigkeit[1]). Als zu diesem Typ gehörig möchten wir auch alle jene häufig beobachteten Fälle ansehen, in denen das Auftreten eines Kontinuums mit Verfärbung der Streu-

[1]) S. J. Wawilow u. L. A. Tummermann, ZS. f. Phys. **54**, 270, 1929.

flüssigkeit verbunden ist[1]), indem hier die fluoreszierenden Verunreinigungen durch photochemische Reaktion entstehen. Eine andere Auffassung vertreten Pal und Sengupta[2]). Nach diesen Autoren handelt es sich um echten Ramaneffekt mit diskretem Anfangs- und kontinuierlichem Endzustand (dissoziiertes Molekül). Dies wäre wohl prinzipiell möglich, doch spricht dagegen, daß in den beobachteten Fällen dieser Art die Intensität des Kontinuums mit der Bestrahlungszeit zunimmt, und das Kontinuum verschwindet, wenn die Aufnahme unter ständiger Erneuerung der Streusubstanz erfolgt, welche Tatsachen es weit wahrscheinlicher machen, daß einfach Fluoreszenz der Reaktionsprodukte vorliegt.

2. Als Ramaneffekt hingegen ist ein Kontinuum anzusehen, das sich an die unverschobenen und schwächer auch an die Ramanlinien anschließt und sich zu beiden Seiten derselben etwa 20 bis 30 Å weit erstreckt, wobei die Intensität nach der kurzwelligen Seite rascher abfällt als nach der langwelligen[3]). Dieses Kontinuum ist fast vollständig depolarisiert; es entspricht den bei zweiatomigen Molekülen sowie bei NH_3 und CH_4 von Rasetti[4]) aufgelösten Rotationszweigen, deren Auflösung bei den übrigen mehratomigen Molekülen wegen der Kleinheit der Trägheitsmomente nicht leicht möglich ist[5]). Von Raman und Krishnan sowie Cabannes ist vermutet worden, daß für das Auftreten dieses Kontinuums optische Anisotropie der Moleküle notwendig ist. Dies trifft, wie Manneback[6]) bewiesen hat, für zweiatomige Moleküle exakt zu; bei mehratomigen Molekülen gilt nach der Theorie des einen von uns[7]) das gleiche nur für die unverschobenen Linien, dagegen ergibt sich für Ramanlinien als Bedingung für das Auftreten eines Rotationszweiges, daß die Veränderung der Polarisierbarkeit, die mit der der Ramanlinie entsprechenden Schwingung ver-

---

[1]) N. N. Pal u. P. N. Sengupta, Ind. Journ. Phys. **5**, 13, 609, 1930; W. D. Harkins u. H. E. Bowers, Phys. Rev. **37**, 108, 1931.

[2]) l. c.

[3]) C. V. Raman u. K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 23, 1920; W. Gerlach, Ann. d. Phys. (5) **1**, 301, 1929; J. Cabannes, Trans. Faraday Soc. **25**, 800, 1929; J. Weiler, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 29, 1930.

[4]) F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367, 1929; F. Rasetti, R. G. Dickinson, R. T. Dillon, ebenda **34**, 582, 1929.

[5]) Außerdem bleibt es noch fraglich, ob in der Flüssigkeit eine solche Auflösung überhaupt prinzipiell möglich ist; am Wasserstoff ist dieses zwar von McLennan und McLeod (Nature **123**, 160, 1929) gezeigt worden, doch beträgt hier der Abstand der Rotationsniveaus mehrere hundert Wellenzahlen, und die Verhältnisse dürften anders liegen, sobald dieser Abstand von der Größenordnung der Wechselwirkungsenergie der Moleküle wird.

[6]) ZS. f. Phys. **62**, 224, 1930.

[7]) G. Placzek, ebenda **70**, 84, 1931.

bunden ist, durch die Rotation beeinflußt wird, und dies ist im allgemeinen auch bei optisch isotropen Molekülen möglich[1]).

3. Von den beiden vorhergehenden zu unterscheiden ist ein anderes ausgedehntes Kontinuum, das auch nach sorgfältigster Reinigung und Destillation der Streuflüssigkeit bestehen bleibt. In einer früheren Mitteilung[2]) wurde dasselbe als Ramaneffekt mit den Schwingungen von Molekülkomplexen in Zusammenhang gebracht und auf dieser Grundlage seine Theorie entwickelt. Ebenso kann man dies kontinuierliche Ramanspektrum (k. R.) im Rahmen der Schwankungstheorie erfassen, indem man den Einfluß der Schwankungen des molekularen Feldes auf die Lichtzerstreuung betrachtet. Die Geschwindigkeit dieser Schwankungen ist gegenüber der Lichtfrequenz nicht zu vernachlässigen, was zum Auftreten des Ramaneffekts führt[3]). Beide Auffassungen sind im wesentlichen identisch. Als zu diesem Typ gehörig wurden in I. das in binären Gemischen auftretende, daselbst behandelte sowie das in Elektrolytlösungen[4]) vorhandene Kontinuum angesehen. Ob das von Venkatesvaran[5]) in zähen Flüssigkeiten wie Glycerin beobachtete kontinuierliche Spektrum hierher oder zum ersten Typ gehört, möchten wir vorläufig offen lassen. Diese Frage kann durch genaue Filterexperimente, wie sie R. Bär[6]) am käuflichen Benzol versucht hat, entschieden werden, da sich die Intensitätsverteilung von Fluoreszenzlicht zwar bei Veränderung der einfallenden Wellenlänge verschieben kann, aber nicht in jener eindeutig scharfen Weise, wie wir es beim Ramaneffekt fordern müssen.

In I. ist über Intensitätsmessungen berichtet worden, aus denen hervorging, daß bei Annäherung an den kritischen Mischungspunkt eines binären Gemisches, an dem das starke Anwachsen der Rayleighschen Streustrahlung die bekannte Erscheinung der kritischen Opaleszenz hervorruft, die Intensität der Ramanlinien unverändert bleibt. Außerdem ergab sich eine beträchtliche Intensitätszunahme des kontinuierlichen Grundes. Es erhob sich nunmehr die Frage, ob diese letztere allein durch die verstärkte Rayleighstreuung des bereits im Hg-Spektrum vorhandenen Kontinuums verursacht sei oder vielmehr auch einem tatsächlichen Anwachsen des

---

[1]) Dies wird durch die Beobachtungen an CH_4 (Rasetti-Dickinson-Dillon l. c.) bestätigt.

[2]) G. Placzek, Proc. Amsterdam **33**, 832, 1930, im folgenden als I. zitiert.

[3]) G. Placzek, Phys. ZS. **31**, 1052, 1930.

[4]) R. Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 279, 1930.

[5]) W. Venkatesvaran, Nature **122**, 506, 1928; Ind. Journ. Phys. **3**, 105, 1928.

[6]) R. Bär, Helv. Phys. Acta **2**, 154, 1929.

kontinuierlichen Ramaneffekts entspreche. Im Hinblick auf Filterversuche von Raman[1]), der visuell eine Verstärkung der gesamten verschobenen Streustrahlung (Linien + Kontinuum) beobachtet hatte, einerseits und die Konstanz der Linienintensität andererseits wurde die Frage in I. im letzteren Sinne beantwortet.

Da auch die auf Grund der oben erwähnten Vorstellungen entwickelte Theorie des k. R. zu einer starken Intensitätszunahme desselben bei Annäherung an den kritischen Punkt führte, erschien es uns wünschenswert, diesen Schluß noch in einer von den Ramanschen Ergebnissen unabhängigen Weise zu prüfen. Einen geeigneten Weg hierzu liefert die Untersuchung der Polarisation des Kontinuums. Ist der Anstieg seiner Intensität bloß durch Rayleighstreuung des Hg-Grundes verursacht, so muß sein Depolarisationsgrad (Dpg.) der gleiche sein wie der der unverschobenen Linien: wächst hingegen auch das k. R. an, so könnte dies nur dann zutreffen, wenn dessen Dpg. zufällig der gleiche wäre wie der der unverschobenen Streustrahlung.

Die Untersuchung des Dpg. wurde an dem auch in I. für die Intensitätsmessungen benutzten Gemisch Methanol-Hexan durchgeführt[2]). Die Anordnung war die in I. beschriebene. Für die Polarisationsmessungen gelangte das von uns kürzlich mitgeteilte Verfahren[3]) zur Anwendung, das die Umrechnung der bei komplizierter Winkelverteilung des Einfallslichtes (Woodgefäß) gemessenen Werte auf paralleles Einfallslicht ermöglicht. Im übrigen sind für das vorliegende Problem nur die relativen Werte der Dpg. von unmittelbarem Interesse.

Bezüglich der für das Arbeiten in der Nähe des kritischen Punktes notwendigen Maßregeln sei auf I., bezüglich der Technik der Polarisationsmessung auf II. verwiesen. Als Spektrograph diente ein kleiner Fuessspektrograph; die benutzten Platten waren Ilford chromatic plate H & D400, die Belichtungszeit betrug $2^1/_2$ Stunden.

Tabelle 1 zeigt die Resultate im Gebiete der kritischen Opaleszenz. Der Dpg. der Hg-Linien und des Kontinuums ist stark verschieden; das Anwachsen des letzteren kann somit nicht durch Rayleighstreuung des Hg-Grundes allein verursacht worden sein und der Schluß auf die Verstärkung des kontinuierlichen Ramanspektrums und damit auch die in I.

---

[1]) C. V. Raman, Ind. Journ. Phys. **2**, Nr. 3, 1, 1928.

[2]) Für die Herstellung und Überlassung der reinen und staubfreien Flüssigkeiten sind wir Herrn Prof. F. Kögl zu Dank verpflichtet.

[3]) G. Placzek u. W. R. van Wijk, ZS. f. Phys. **67**, 582, 1931.

entwickelte Auffassung desselben wird daher durch den vorliegenden Versuch bestätigt.

Tabelle 1.

	Depolarisationsgrad	Intensität
Hg 4348 Å	0,46	
Hg 4078 Å	0,44	
Kontinuum bei		
4230	0,83	50
4470	0,84	40
4510	0,88	36
4550	0,83	34
4640	0,84	35
4730	0,84	26

Die Werte der Tabelle 1 sind die direkt gemessenen und bloß für Apparatpolarisation korrigiert. Wendet man zur Umrechnung auf paralleles Einfallslicht die Ergebnisse der in II. an einer ähnlichen Anordnung durchgeführten Eichung an, so zeigt sich, daß die unverschobenen Linien fast vollständig linear polarisiert sind ($\varrho = 0{,}43$ entsprach einem $\varrho_{\text{parallel}}$ von 0,05), während der Dpg. des Kontinuums einem Wert entspricht, der nicht so stark von 1 (natürliches Licht) verschieden ist.

Nach der Theorie besteht die unverschobene Streustrahlung aus einem kohärenten, linear polarisierten und einem inkohärenten, für die Depolarisation verantwortlichen Teil. Der Anstieg im kritischen Gebiet betrifft nur den kohärenten Teil, so daß für die unverschobenen Linien am kritischen Punkt selbst praktisch vollständig lineare Polarisation zu erwarten ist ($\varrho = 0$). Hingegen ist von Rocard und Andant[1]) daselbst eine partielle Depolarisation des Streulichtes festgestellt worden. Auf Grund unserer vorliegenden Messungen[2]) möchten wir es nun für wahrscheinlich halten, daß dieser Effekt (die Messungen von Rocard und Andant sind ohne spektrale Zerlegung ausgeführt) durch das kontinuierliche Ramanspektrum hervorgerufen wird.

Den Intensitätsverlauf des Kontinuums zeigt Spalte 2 in Tabelle 1, wo für eine Reihe von Stellen desselben die Intensität pro Wellenlängeneinheit angegeben ist. Doch haben diese Zahlen keine direkte Bedeutung,

[1]) Y. Rocard u. A. Andant, Bull. Soc. Franç. de Phys. 6. März 1925; vgl. auch Y. Rocard, Ann. de phys. **10**, 168, 1928 und das Buch von J. Cabannes, La Diffusion moléculaire de la lumière.

[2]) Diese sind nicht am kritischen Punkt selbst, sondern aus den in I. besprochenen Gründen 1° oberhalb desselben ausgeführt

da das gemessene Kontinuum eine Superposition von Raman- und Hg-Kontinuum darstellt. Aus dem gleichen Grunde ist auch über die Zuordnung des ersteren zu einer anregenden Hg-Linie noch nichts Endgültiges auszusagen; zur Untersuchung dieser und anderer Fragen dürfte die Anwendung einer von kontinuierlichem Grund gänzlich freien Einstrahlungsquelle notwendig sein.

Herrn Professor Ornstein möchten wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit herzlich danken.

Utrecht, im März 1931.

Der Einfluß der Temperatur auf die K-Absorption des Eisens.

Von **J. D. Hanawalt**[1]), zurzeit in Groningen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1931.)

Das Röntgenabsorptionsspektrum von Eisen wird bei hohen Temperaturen mit großer Dispersion untersucht. Es zeigt sich, daß die ausgedehnte Sekundärstruktur, die bei 20° C an der kurzwelligen Seite der K-Kante auftritt, bei steigender Temperatur weniger prononciert wird und bei 850° C beinahe verschwunden ist. Die Lage der Hauptkante selbst ändert sich nicht mit der Temperatur, dagegen werden die Sekundärkanten bei Temperaturerhöhung von 20 auf 600° C um etwa 1,8% nach ihr zu verschoben. Diese Tatsachen sowohl als die Größenordnung der Abstände zwischen den Sekundärkanten sind in Übereinstimmung mit einer von Kronig vorgeschlagenen Deutung, daß am Ende des Absorptionsprozesses die Energie des Elektrons innerhalb der erlaubten Zonen liegen muß, die bei seiner Bewegung im periodischen Kraftfeld des Metallgitters das Energiespektrum bilden. Endlich werden die vom Verfasser schon früher erhaltenen Resultate über den Unterschied in der Sekundärstruktur von einatomigen und mehratomigen Gasen und von festen Stoffen nochmals kurz zusammengestellt.

Einleitung. Die Feinstruktur der Röntgenabsorptionsspektren ist Gegenstand einer großen Anzahl experimenteller Untersuchungen gewesen. Für viele Elemente wurde gefunden, daß im Absorptionskoeffizienten auf der kurzwelligen Seite der Hauptkante Diskontinuitäten von kleinerer Größe als diese selbst auftreten. Für die leichteren Elemente, z. B. Cl oder S, die zuerst untersucht wurden, fand man höchstens zwei oder drei dieser sekundären Diskontinuitäten, die in einem Abstand von ungefähr 10 oder 20 Volt von der Hauptkante liegen. Wie besonders von Lindsay und Voorhees[2]) gezeigt wurde, erstrecken sich die sekundären Diskontinuitäten im Falle einiger Elemente über einen Bereich von mehreren Hundert Volt von der Hauptkante ab. Die Absorption in einem einatomigen Gas wurde zuerst von Coster und van der Tuuk[3]) untersucht. Sie zeigten, daß die Feinstruktur bei Argon nur aus einer einzigen sekundären Diskontinuität im Abstand 1,7 Volt von der K-Kante besteht.

Die Feinstruktur bei Argon kann man auf Grund der Kosselschen Annahme verstehen, daß das herausgeworfene K-Elektron nach einer der nichtbesetzten äußeren Bahnen des Atoms gebracht wird. Offenbar jedoch

[1]) National Research Fellow.
[2]) G. A. Lindsay u. H. R. Voorhees, Phil. Mag. **6**, 910, 1928.
[3]) D. Coster u. J. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **37**, 367, 1926.

kann die Kosselsche Erklärung nicht für die Diskontinuitäten gelten, die in großem Abstand von der Kante auftreten. Um diese Diskontinuitäten zu deuten, haben Coster und Lindsay auf die Möglichkeit hingewiesen, daß ein einzelnes absorbiertes Röntgenquantum zwei oder mehr Elektronen gleichzeitig aus dem Atom entfernen kann. Eine derartige Betrachtung gibt für den Abstand der Diskontinuitäten Werte von der richtigen Größenordnung. Sie ermöglicht jedoch kein Verständnis neuer, kürzlich beobachteter Tatsachen[1]). Es zeigte sich nämlich, wie schon von Coster und van der Tuuk (l. c.) im Falle des Argons nachgewiesen wurde, daß ein isoliertes Atom keine ausgebreitete sekundäre Struktur aufweist, und zwar für Hg und Zn in Dampfform sowie für Xe und Kr. Gleichzeitig stellte es sich heraus, daß mehratomige Dämpfe gewöhnlich eine Sekundärstruktur zeigen. Die Resultate dieser Experimente deuten darauf hin, daß eine ausgebreitete Sekundärstruktur als eine Eigenschaft von Atomaggregaten und nicht von Einzelatomen zu betrachten ist. Es ist schwierig, einzusehen, warum mehrfache Elektronenübergänge nicht auch in einem isolierten Atom ebensogut wie in einem Molekül stattfinden sollten. In der genannten Arbeit[1]) wurde vorgeschlagen, daß die Sekundärstruktur der Anregung der von Richardson postulierten „Strukturelektronen" zugeschrieben werden müsse. Die Resultate über die Temperaturabhängigkeit der Röntgenabsorption bei Eisen, die der Verfasser zuerst an der Universität von Wisconsin in 1929 ausführte und kürzlich an der Universität von Michigan wiederholte, haben neues Licht auf diese Frage geworfen. Diese Resultate machen die Annahme, die Sekundärstruktur bei Eisen sei mehrfachen Elektronenübergängen zuzuschreiben. gänzlich unhaltbar. Es zeigte sich, daß bei Temperaturerhöhung des Eisens die Sekundärstruktur nach und nach undeutlicher wurde und bei 800° C beinahe gänzlich verschwand. Die Struktur in unmittelbarer Nähe der Hauptkante zeigte diesen Effekt weniger deutlich als die Struktur in großen Abständen.

Wie Kronig dem Verfasser mitteilte, lassen sich alle diese Ergebnisse auf Grund der Quantenmechanik von Elektronen in Kristallgittern befriedigend deuten. Kronig wies auch darauf hin, daß durch die Veränderung der Gitterkonstante mit der Temperatur eine Verschiebung der sekundären Diskontinuitäten zu erwarten sei, was durch Messungen an der Mikrophotometerkurve der Platten vollkommen bestätigt wurde.

Apparatur. Die Untersuchung der Röntgenabsorption von Eisen bei hohen Temperaturen ist zweimal ausgeführt worden, und zwar nach

[1]) J. D. Hanawalt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931.

verschiedenen Methoden. Die erste Meßreihe wurde im physikalischen Laboratorium der Universität von Wisconsin erhalten. Wegen der überraschenden Art der Resultate wurden die Messungen mit einem Spektrographen von 4,5mal so großer Dispersion und Auflösung im physikalischen Laboratorium der Universität von Michigan nochmals ausgeführt.

Bei der ersten Meßreihe wurde ein modifizierter Vakuumspektrograph verwendet. Von einer dicken Messingplatte, die an Stelle des gewöhnlichen Spektrographdeckels trat, war eine Zelle aufgehängt, die die Eisenfolie enthielt. Diese Zelle war ein doppelwandiger wassergekühlter Zylinder von 6 cm Durchmesser. Die Zuführungsdrähte zur elektrischen Erwärmung

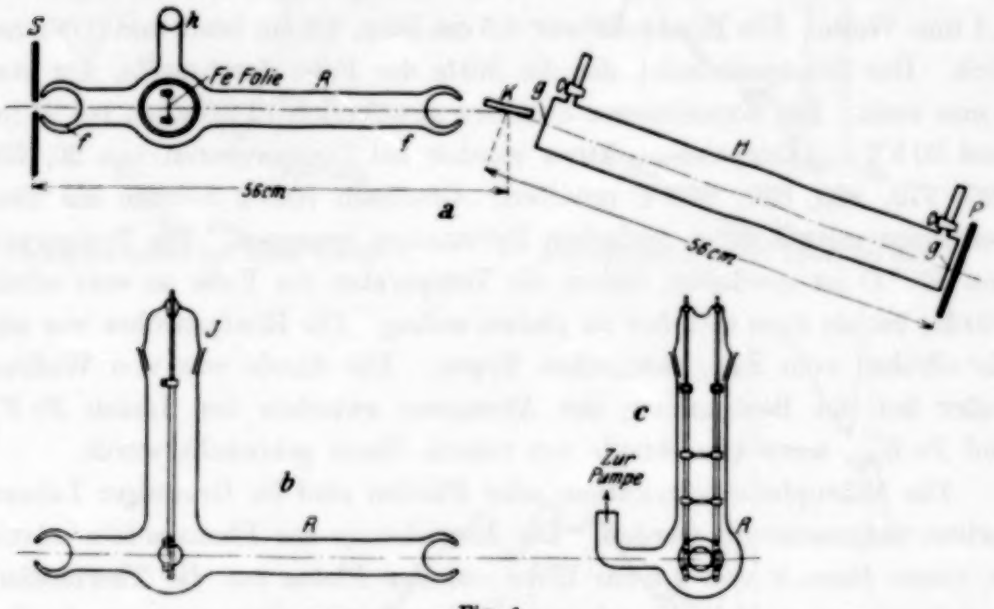


Fig. 1.
a) Obenansicht des Spektrographen mit der Röhre R.
b) und c) Seiten- und Endansicht der Röhre R.
s Spalt, K Kalkspatkristall, P photographische Platte, R Pyrex-Röhre, f Fenster aus Pyrex 5 μ, H Wasserstoffzelle, g Goldschlägerhaut, J Schliff zur Einführung der Absorptionsfolie.

der Folie dienten gleichzeitig dazu, dieselbe in der Mitte der Zelle festzuhalten. Der Zylinder war zwischen dem Spalt und Kristall aufgehängt, und die Röntgenstrahlen durchquerten die Folie mit Hilfe zweier kleiner Löcher an entgegengesetzten Seiten der Zelle. Eine Glasplatte, die im oberen Teil der Zelle eingekittet war, ermöglichte die Beobachtung der Folie mittels eines optischen Pyrometers. Der ganze Spektrograph war hochvakuiert. Die Entfernung vom Spalt zur Platte betrug 24 cm, die Dispersion 23,17 X-E./mm. Die Spaltbreite war 0,1 mm. Die Expositionen dauerten gewöhnlich anderthalb Stunden bei 20 mA und 20 kV. Im ganzen

wurden 40 Aufnahmen mit Eisen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 850° C gemacht. Die zweite Meßreihe wurde mit dem Spektrograph der Fig. 1 ausgeführt. Hier betrug der Abstand zwischen Spalt und Platte 112 cm, entsprechend einer Dispersion von 5,06 X-E./mm. Die Pyrexröhre R enthielt die Eisenfolie. Der Teil der Röhre, der die Zuleitungsdrähte aus Wolfram und den zur Befestigung der Eisenfolie dienenden eisernen Rahmen trug, konnte mit Hilfe des Schliffes J entfernt werden. Die konkaven Fenster f hatten eine Dicke von 0,005 mm. Die Röhre war an das Hochvakuumsystem bei h angeschlossen. Die Röhre H hatte Fenster aus Goldschlägerhaut und war mit Wasserstoff gefüllt, um den Luftweg der Strahlen zu vermindern. K ist der Kalkspatkristall, S der Spalt von 0,1 mm Weite. Die Eisenfolie war 3,5 cm lang, 1,2 cm breit und 0,005 mm dick. Das Röntgenbündel, das die Mitte der Folie durchsetzte, war etwa 2 mm breit. Die Expositionen dauerten gewöhnlich 12 Stunden bei 25 mA und 20 kV. Absorptionsspektren wurden bei Temperaturen von 20, 600, 720, 770, 800, 840, 860° C erhalten. Oberhalb 700° C wurden die Temperaturen mittels eines optischen Pyrometers gemessen. Die Temperatur von 600° C ist geschätzt, indem die Temperatur der Folie so weit erhöht wurde, bis sie eben sichtbar zu glühen anfing. Die Röntgenröhre war eine Metallröhre vom Siegbahnschen Typus. Die Anode war von Wolfram außer bei der Bestimmung des Abstandes zwischen den Linien Fe K_{β_1} und Fe K_{β_2}, wozu eine Anode aus reinem Eisen gebraucht wurde.

Die Mikrophotometerkurven aller Platten sind im Groninger Laboratorium aufgenommen worden. Die Einrichtung des Photometers erlaubt es, einen Bereich von 1,5 cm Höhe auf der Platte auf die Thermosäule zu fokussieren, so daß die erhaltenen Kurven nur einen geringen Einfluß des photographischen Korns zeigen.

Resultate der Messungen. Die Ergebnisse der mit den zwei Apparaten ausgeführten Experimente sind in vollkommener Übereinstimmung. Nur war es möglich, mit der größeren Dispersion Effekte zu messen, die bei der geringeren Dispersion nicht mehr nachweisbar waren. Fig. 2 zeigt die mikrophotometrischen Kurven von zwei mit dem ersten Spektrographen erhaltenen Platten.

Alle von mir aufgenommenen Platten haben einen Schönheitsfehler, welcher in den Photometerkurven zum Ausdruck kommt, die von mir gezogenen Schlüsse aber gar nicht gefährdet: Da es mir in erster Stelle auf das qualitative Verhalten der Feinstruktur ankam, habe ich nicht dafür Sorge getragen, daß die Intensität des auf die photographische Platte fallenden Röntgenlichtes in einem Wellenlängenbereich um die Kante

herum konstant war. Man bemerkt in allen Photometerkurven ein Maximum der Intensität, von der aus die Intensität nach beiden Seiten abfällt.

Die Kurve (*a*) bei 20° C zeigt eine deutliche sekundäre Struktur, während in der Kurve (*b*) bei 840° C diese Struktur beinahe verschwunden ist. Aufnahmen bei zwischenliegenden Temperaturen ließen ersehen, daß

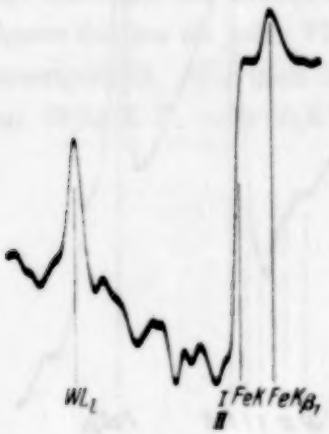


Fig. 2a.
Absorptionskante für Eisen bei 20° C.

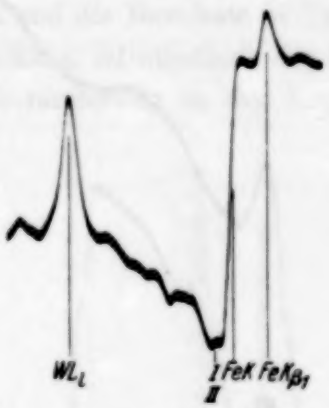


Fig. 2b.
Absorptionskante für Eisen bei 840° C.

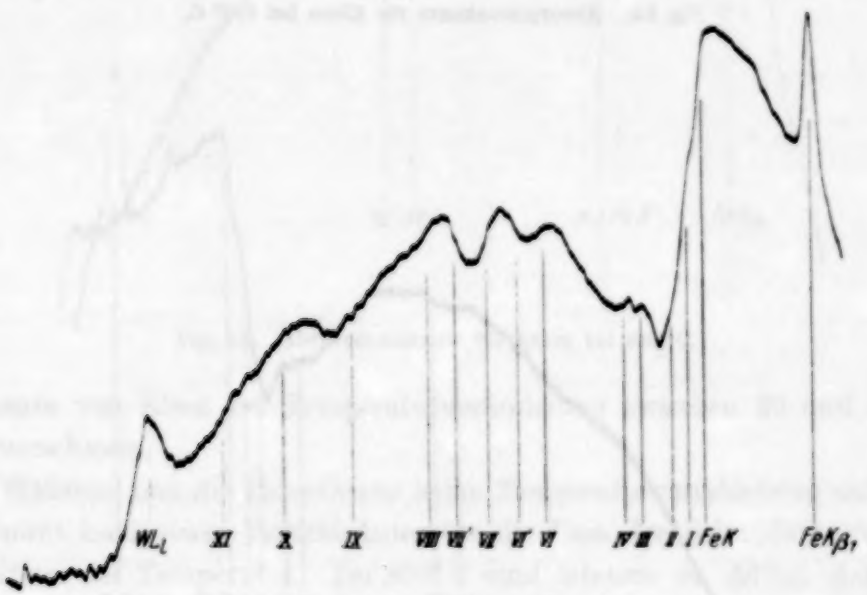


Fig. 3a. Absorptionskante für Eisen bei 20° C.

sich dieser Effekt schon bei 600° C geltend macht. Wenn das auf 840° C erhitzte Eisen wieder auf 20° C abgekühlt wird, ergibt sich dieselbe Struktur wie in Fig. 2 (*a*). Genau dieselben Ergebnisse wurden mit dem zweiten Spektrographen erhalten. Fig. 3 (*a*), (*b*), (*c*) und (*d*) stellt das Absorptionsspektrum von Eisen bei Temperaturen von 20, 600, 770, 840° C dar. Auch

hier ist zu sehen, daß die Sekundärstruktur bei 600° C schon weniger deutlich ist und bei 840° C beinahe gänzlich fehlt. Eine Reihe von Aufnahmen wurde mit derselben Eisenfolie und Temperaturen in der Reihenfolge 770,

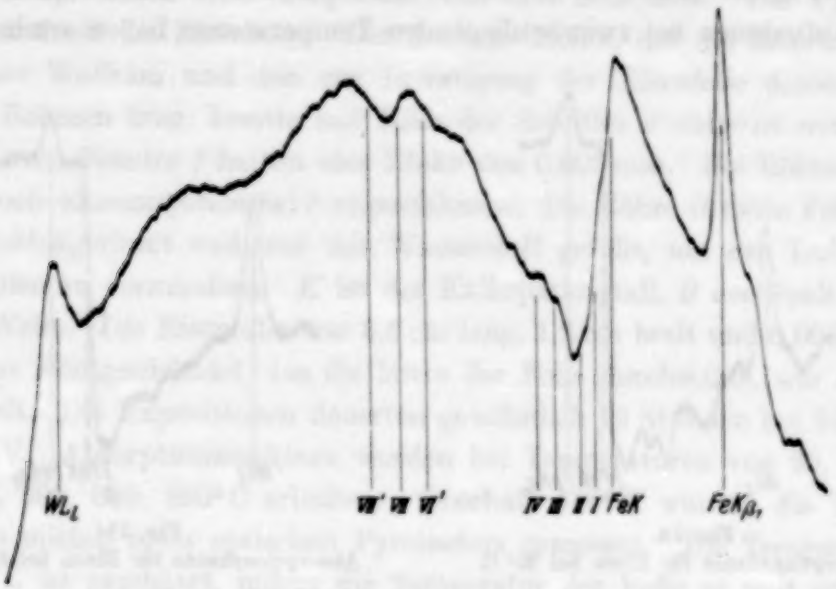


Fig. 3b. Absorptionskante für Eisen bei 600° C.

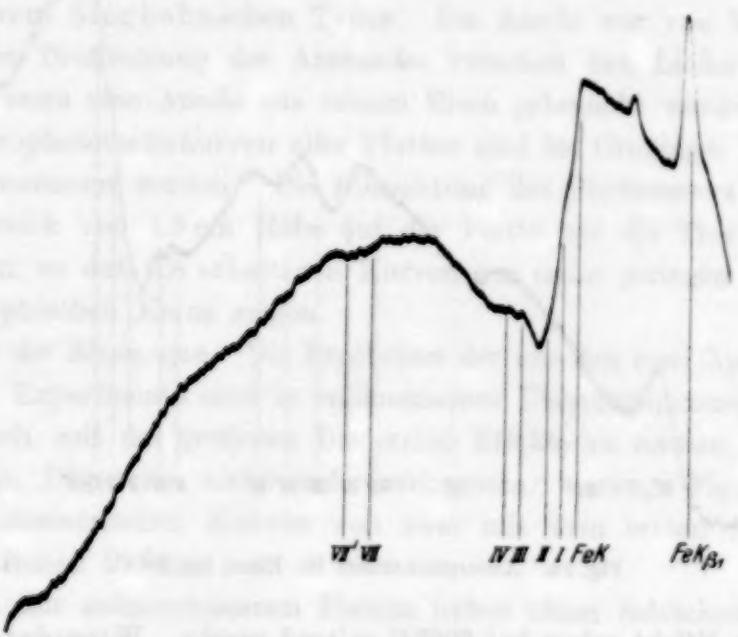


Fig. 3c. Absorptionskante für Eisen bei 770° C.

860, 20, 600, 820, 20, 840° C gewonnen. Die so erhaltenen Resultate zeigten, daß die Vorgeschichte des Metalls, was seine Temperatur betrifft, das Absorptionsspektrum nicht beeinflußt.

Es muß betont werden, daß das Verschwinden der Struktur bei Temperaturerhöhung um so weniger ausgesprochen ist, je näher man sich der K-Kante befindet. Dies ist aus Fig. 3 zu ersehen, wo die Struktur bei I und II in Fig. 3 (*d*) offenbar unverändert ist gegenüber der Struktur bei I und II in Fig. 3 (*a*).

Der Abstand der Hauptkanten von der Linie Fe K_{β_1} wurde an verschiedenen Stellen an jeder Platte gemessen und die Resultate in Tabelle 1 zusammengestellt. Wie man daraus ersehen kann, ist innerhalb der Fehlergrenzen (0,15 X-E. oder 0,6 Volt) keine Veränderung in der Lage der

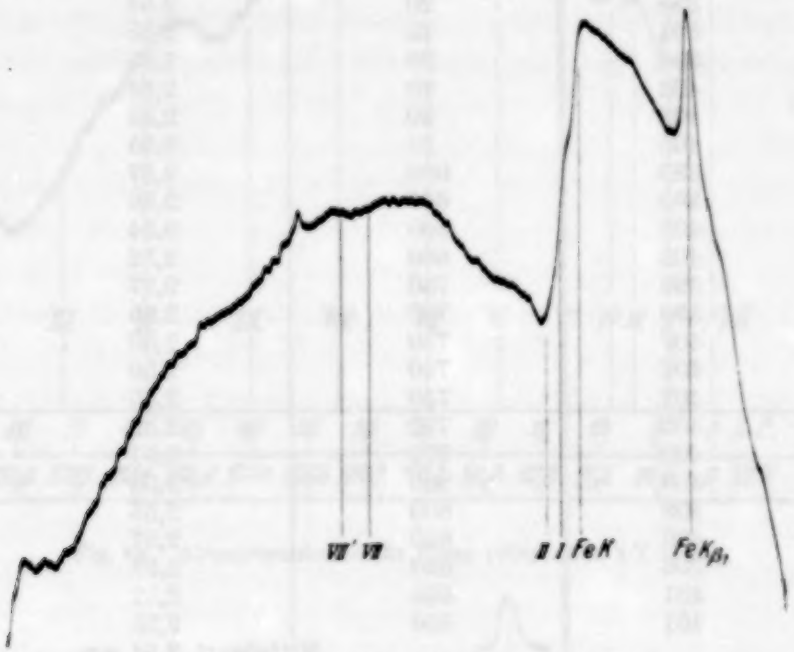


Fig. 3d. Absorptionskante für Eisen bei 840° C.

K-Kante von Eisen bei Temperaturveränderung zwischen 20 und 860° C wahrzunehmen.

Während nun die Hauptkante keine Temperaturverschiebung aufweist, bekommt man etwas Verschiedenes für die Lage der Sekundärkanten als Funktion der Temperatur. Bei 800° C sind letztere so diffus, daß ihre Lage nicht mehr genau bestimmt werden konnte, aber bei 600° C sind drei von ihnen noch deutlich genug, um gemessen werden zu können.

Es sei hier noch bemerkt, daß auf den Platten und in der Tabelle 2 *nicht* die Maxima und Minima der Photometerkurven angegeben sind, wie in der nächstfolgenden Arbeit von Coster und Veldkamp, sondern jedesmal etwa die Wendepunkte (die entsprechenden Stellen sind im folgenden Diskontinuitäten genannt). Ich glaube nicht, daß die letzten

etwa vor den ersten den Vorzug haben sollen; es war mir aber leichter, die Lage gerade dieser Punkte besonders in den Kurven bei 600° auszumessen.

Tabelle 2 zeigt die Abstände der VI'-, VII- und VII'-Diskontinuitäten [siehe Fig. 3 (*a*) und (*b*)] von der Fe K_{β_1}-Linie, wie sie direkt aus den mikrophotometrischen Kurven erhalten wurden.

Tabelle 1.

Platte Nr-	Temperatur ° C	Abstand Fe K_{β_1} — Fe K-Kante
388	20	2,54
394	20	2,55
394	20	2,55
402	20	2,53
402	20	2,53
405	20	2,55
389	600	2,57
389	600	2,56
403	600	2,54
403	600	2,52
398	730	2,57
398	730	2,55
407	730	2,50
407	730	2,50
407	730	2,55
400	770	2,53
400	770	2,51
408	800	2,53
408	800	2,53
406	840	2,57
406	840	2,53
401	860	2,52
401	860	2,55
		Mittelwert 2,54 mm
Mittelwert von Platten bei einer Temperatur von 20°		2,54 mm

Tabelle 2.

Abstand in Millimeter auf Photometerkurve zwischen Diskontinuitäten und FeK_{β_1}-Linie. Bei 20° sind fünf verschiedene Kurven benutzt, bei 600° drei Kurven.

Temperatur von Fe-Folie	20° C			600° C		
Diskontinuität	VI'	VII	VII'	VI'	VII	VII'
	64,3	70,0	76,7	63,3	69,2	75,3
	63,8	69,6	75,9	62,9	68,8	75,4
	64,0	69,5	75,5	63,0	68,9	75,3
	64,0	69,4	76,1			
	64,0	69,9	75,9			
Mittelwert:	64,0	69,7	76,0	63,1	69,0	75,3

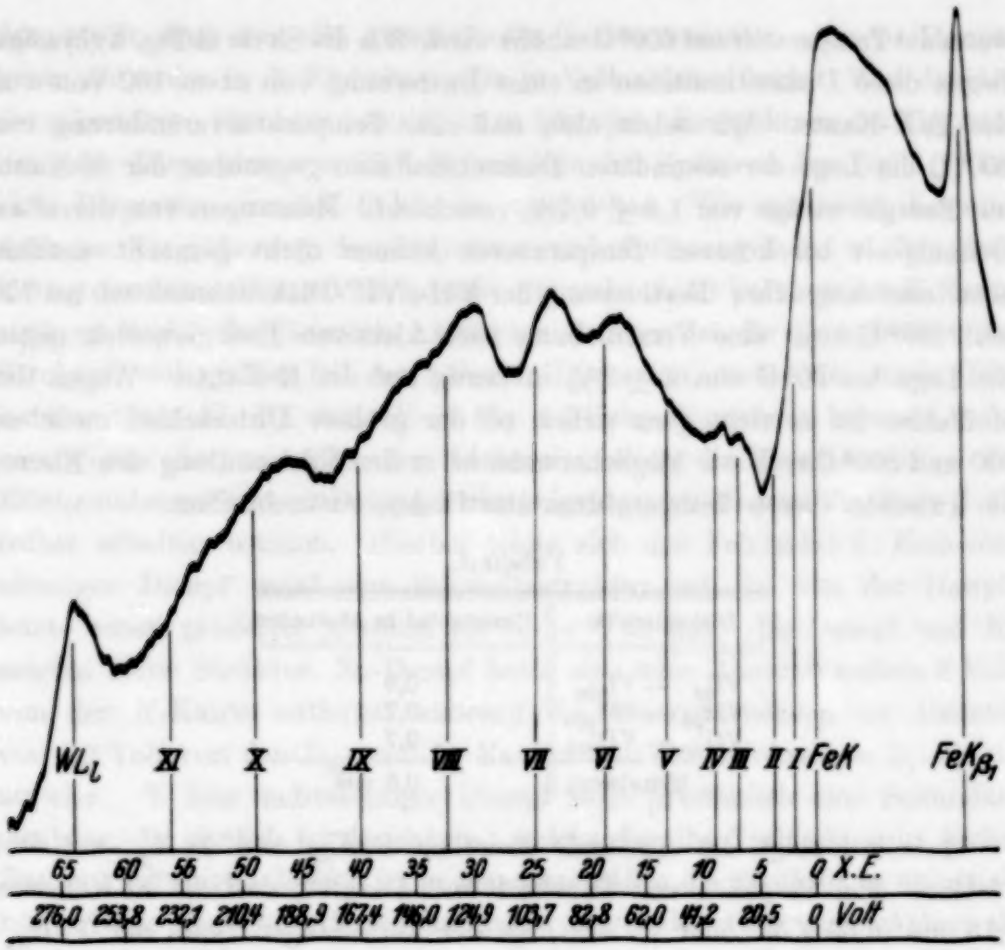


Fig. 4a. Absorptionskante für Eisen (Dispersion 5 X-E/mm).

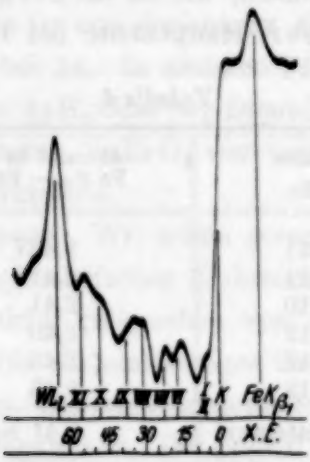


Fig. 4b. Absorptionskante für Eisen (Dispersion 23 X-E/mm).

Wie man aus Tabelle 3 ersieht, zeigen diese Diskontinuitäten, die etwa auf 0,3 mm genau gemessen sind, eine durchschnittliche Verschiebung von 0,8 mm (0,43 X-E. oder 1,8 Volt) in der Richtung nach langen Wellen,

wenn die Temperatur auf 600° C erhöht wird. Wie die Skale in Fig. 4 (*b*) zeigt, liegen diese Diskontinuitäten in einer Entfernung von etwa 100 Volt von der Fe*K*-Kante. Wir sehen also, daß eine Temperaturveränderung von 600° C die Lage der sekundären Diskontinuitäten gegenüber der *K*-Kante um Energiebeträge von $1{,}8 \pm 0{,}7\%$ verschiebt. Messungen von derselben Genauigkeit bei höheren Temperaturen können nicht gemacht werden, aber eine ungefähre Bestimmung der VII-, VII'-Diskontinuitäten bei 720 und 840° C zeigt eine Verschiebung nach kleineren Energiewerten gegen die Lage bei 20° C von $4 \pm 2\%$ in bezug auf die *K*-Kante. Wegen der Meßfehler ist es nicht ganz sicher, ob der größere Unterschied zwischen 600 und 800° C reell ist. Möglicherweise ist er der Umwandlung des Eisens, die zwischen diesen Temperaturen stattfindet, zuzuschreiben.

Tabelle 3.

Diskontinuität	Unterschied in Abständen
$VI'_{20} - VI'_{600}$	0,9
$VII_{20} - VII_{600}$	0,7
$VII'_{20} - VII'_{600}$	0,7
Mittelwert	0,8 mm

Tabelle 4 zeigt die Abstände zwischen FeK_{β_2} und FeK_{β_1} auf drei Platten. Ein Vergleich von Tabelle 1 und 4 ergibt, daß die Fe*K*-Kante 0,13 mm (0,66 X-E. oder 2,7 Volt) an der kurzwelligen Seite der FeK_{β_2}-Linie liegt. Unter Benutzung der Werte FeK_{β_1} (1753,013 X-E.) und FeK_{β_2} (1740,80 X-E.) als Bezugslinien, wie sie im Siegbahnschen Laboratorium gemessen sind, liegt die Fe*K*-Hauptkante bei 1740,16 X-E.

Tabelle 4.

Platte Nr.	Abstand in mm FeK_{β_1} — FeK_{β_2}
411	2,427
411	2,415
410	2,41
412	2,40
412	2,40
412	2,43
Mittelwert	2,41 mm

Da bisher der Ursprung der sekundären Absorptionskanten nicht hinreichend verstanden wurde, haben verschiedene Beobachter keine einheitliche Methode zur Beschreibung ihrer Resultate benutzt. Die Ergebnisse über das Absorptionsspektrum des Eisens sind in Fig. 4 (*b*) so

dargestellt, daß man die Abstände der Diskontinuitäten von der Hauptkante entweder in X-Einheiten oder in Volt ablesen kann. Was die Art der sekundären Struktur betrifft, ist es lehrreich, die Spektren der Fig. 4 (*a*) bei einer Dispersion von 23 X-E./mm mit den Spektren der Fig. 4 (*b*) bei einer Dispersion von 5 X-E./mm zu vergleichen. Wie man sieht, hat eine 4,5fache Vergrößerung der Dispersion und Auflösung keine weitere Auflösung der Sekundärstruktur bewirkt, die mehr als 40 Volt von der K-Kante entfernt liegt. In kleineren Abständen dagegen ist die Komplexität der Struktur viel größer bei der höheren Dispersion, wobei die neuen Diskontinuitäten II, III und IV in Fig. 4 (*b*) zum Vorschein kommen.

Wegen der nachfolgenden Diskussion seien die Resultate über die Röntgenabsorption von Dämpfen hier beigefügt, wie sie vom Verfasser (l. c.) früher erhalten wurden. Hierbei zeigte sich das Folgende: 1. Kein einatomiger Dampf weist eine Sekundärstruktur auf, die von der Hauptkante einen größeren Abstand als einige Volt hat. Hg-Dampf und Kr zeigten keine Struktur, Zn-Dampf hatte eine feine Absorptionslinie 6 Volt von der K-Kante entfernt, während Xe Absorptionslinien im Abstand von 3,9 Volt von den L_{III}- und L_{II}-Kanten und eine strukturlose L_I-Kante aufwies. 2. Ein mehratomiger Dampf zeigt gewöhnlich eine Sekundärstruktur, die ähnlich ist derjenigen, welche dieselbe Verbindung im festen Zustand aufweist. Jedoch ist in manchen Fällen die Struktur in unmittelbarer Nähe der Hauptkante im festen Zustande etwas verwickelter als im dampfförmigen Zustand. As_2O_3, $AsCl_3$ und SeO_2 zeigen diesen Effekt. 3. Ein mehratomiger Dampf kann in gewissen Fällen eine Sekundärstruktur haben, die sehr verschieden ist von derjenigen, die derselbe Stoff im festen Zustande zeigt, wie z. B. bei As. In anderen Fällen findet man gar keine Sekundärstruktur, z. B. bei AsH_3 oder Se_8-Dampf. 4. Die Sekundärstruktur der K-Kante von Br im festen $NaBrO_3$ war verwickelter als die im Falle von gelöstem $NaBrO_3$ gefundene.

Diskussion der Ergebnisse. Wie schon gesagt wurde, ist es schwierig, auf Grund der Vorstellung mehrfacher Elektronenübergänge zu verstehen, warum eine Sekundärstruktur (abgesehen von der aus der Kosselschen Theorie folgenden) nicht für ein einatomiges Gas beobachtet wird. Man kommt zu der Vermutung, daß eine ausgebreitete Sekundärstruktur eine Eigenschaft von Atomaggregaten ist. Der Begriff der „Strukturelektronen", auf den früher hingewiesen wurde, ist zu unbestimmt, um brauchbar zu sein. Die in der Einleitung erwähnte, von Kronig vorgeschlagene Theorie scheint jedoch vorzüglich geeignet, die älteren sowohl als auch die hier beschriebenen neuen Resultate zu deuten.

Die Tatsache, daß bei einer Vergrößerung der Dispersion und des Auflösungsvermögens die Struktur nur in der unmittelbaren Nähe der Hauptkante wesentlich verwickelter wird, scheint sehr beachtenswert. Es dürfte dies bedeuten, daß die Komplexität in größeren Abständen von der Kante in Wirklichkeit geringer ist. Es wäre dann die wahre Struktur, so wie sie in Fig. 4 (*b*) erscheint, aus der man ersieht, daß der Abstand der aufeinanderfolgenden Diskontinuitäten größer wird, je weiter man sich von der Hauptkante entfernt. Wie Kronig mir mitteilte und in nachfolgender Arbeit von ihm ausführlicher gezeigt wird, dürfte diese Erscheinung der Tatsache zuzuschreiben sein, daß das Energiespektrum eines in bestim ter Richtung durch das Metallgitter laufenden Elektrons aus kontinuierlichen Stücken besteht, die durch verbotene Intervalle unterbrochen werden. Bei nicht zu kleiner Energie liegen die verbotenen Intervalle für Elektronen, die parallel einer kristallographischen Achse laufen, in der Nähe der Energiewerte $n^2h^2/8\,ma^2$, wobei a die Gitterkonstante, n eine ganze Zahl ist, h ist die Plancksche Konstante, m die Masse des Elektrons. Der Abstand der aufeinanderfolgenden Werte von n entsprechenden Unstetigkeitsgebiete nimmt daher mit n zu und ist auch absolut genommen von der richtigen Größenordnung, wenn man für a die Gitterkonstante von Fe einsetzt. Da die aus der K-Schale herausgeworfenen Elektronen im allgemeinen schief durch das Gitter laufen, ist in Wirklichkeit die Sachlage natürlich nicht so einfach.

Die eben erwähnte Deutung der Sekundärstruktur erfährt eine weitere Bestätigung durch den Temperatureffekt. Kronig machte mich darauf aufmerksam, daß nach der oben angegebenen Formel eine Temperaturverschiebung der Sekundärstruktur zu erwarten wäre, da sich ja der Abstand der verbotenen Energiezonen wie $1/a^2$ ändert, wenn durch thermische Ausdehnung die Gitterkonstante zunimmt, während die Vorstellung der mehrfachen Elektronenübergänge nichts derartiges ergibt. Wie schon gesagt, wurde in der Tat eine Verschiebung gefunden. Unter Benutzung des mittleren Ausdehnungskoeffizienten von Fe zwischen 20 und 600° C erwartet man eine relative Verminderung der Abstände der Diskontinuitäten von 1,6% bei einer solchen Temperaturerhöhung, was innerhalb der Fehlergrenzen mit den experimentell gefundenen Werten von $1{,}8 \pm 0{,}7\%$ übereinstimmt.

Endlich muß das Diffuswerden der Sekundärstruktur bei hohen Temperaturen der zunehmenden Unschärfe der verbotenen Energiezonen zugeschrieben werden, die wegen der häufiger werdenden Stöße der Elektronen mit dem Gitter auftritt.

Wie schon gesagt, zeigen die Beobachtungen an einatomigen Dämpfen, daß dort eine ausgebreitete Sekundärstruktur niemals auftritt, obzwar gewöhnlich wohl eine Feinstruktur innerhalb einiger Volt von der Hauptkante anwesend ist. Diese Feinstruktur läßt sich befriedigend deuten auf Grund der Kosselschen Annahme, daß das herausgeworfene Elektron auf eine der unbesetzten äußeren Bahnen des Atoms gebracht werden kann. Für einatomige Dämpfe dürfen wir die Energiewerte dieser Bahnen aus der optischen Termanalyse entnehmen, und es ergibt sich dabei eine Übereinstimmung im Falle von A, Xe und Zn-Dampf. Die folgenden zwei Argumente machen es jedoch wahrscheinlich, daß die bei festen Stoffen beobachtete Feinstruktur nicht nach der Kosselschen Theorie zu erklären ist, auch wenn sie nahe bei der Kante liegt: 1. Für die Fe K_{β_2}-Linie ergab sich eine Energie, die 2,7 Volt geringer war als die der Fe K-Kante. Die Fe K_{β_2}-Linie entsteht durch den Übergang des Elektrons aus den N_{II}-, N_{III}-Niveaus nach dem K-Niveau. Aber im isolierten Fe-Atom im Normalzustand gibt es keine Elektronen außerhalb des N_I-Niveaus, so daß N_{II} und N_{III} unbesetzte Bahnen vorstellen. Der Absorptionsprozeß, der der Hauptkante entspricht, bringt also das K-Elektron 2,7 Volt jenseits der N_{II}-, N_{III}-Niveaus, also in einen Energiebereich, der bei der Kosselschen Erklärung kaum mehr in Frage kommen dürfte. Es versteht sich von selbst, daß die Beziehung zwischen der K-Kante und der K_{β_2}-Linie nicht für alle Elemente dieselbe zu sein braucht[1]).

2. Der Vergleich der Absorption eines mehratomigen Dampfes mit der Absorption derselben Substanz im festen Zustand zeigte, daß die Struktur in der Nähe der Hauptkante für den Dampfzustand, wo die Kosselsche Erklärung am ehesten zutreffen sollte, weniger verwickelt ist, als im festen Zustand. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die gesamte Struktur bei festen Körpern der von Kronig vorgeschlagenen Ursache zuzuschreiben ist.

Der Verfasser möchte nicht versäumen, Herrn Professor Coster und Herrn Dr. Kronig für ihr förderndes Interesse an dieser Arbeit zu danken.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

---

[1]) Ben Kievit u. G. A. Lindsay, Phys. Rev. **36**, 648, 1930.

Bestimmung des Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen in der Nähe der *K*-Absorptionskante der Elemente Cu und Zn.

Von **D. Coster** und **J. Veldkamp** in Groningen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1931.)

Es wird die Variation des Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen im Feinstrukturgebiet der *K*-Kante bei Cu und Zn gemessen. Es zeigt sich, daß diese Variation bei Cu höchstens 13%, bei Zn weniger als 7% beträgt. Es wird dieser Unterschied im Anschluß an eine Arbeit von Kronig erklärt durch den Unterschied im Schmelzpunkt dieser beiden Metalle.

Bekanntlich verläuft der Absorptionskoeffizient in der Nähe einer Absorptionskante im Röntgengebiet nicht monoton, etwa nach einem λ^3-Gesetz, sondern es zeigen sich in seinem Verlauf Maxima und Minima, die sich oft bis zu einer Entfernung von einigen Hundert Volt von der Kante ab fortsetzen. Bis jetzt liegen über dieses Verhalten, insoweit es die *Größe* der Absorption betrifft, nur *qualitative* Resultate vor[1]). Es schien uns erwünscht zu sein, die Erscheinung auch *quantitativ* zu studieren. Wir haben unsere Versuche mit Kupfer und Zink in metallischem Zustand angefangen. Erstens lassen sich diese beiden Metalle leicht zu dünnen Blättchen auswalzen, zweitens schien es[2]), daß bei diesen im periodischen System aufeinanderfolgenden Elementen ziemlich große Unterschiede in dem betreffenden Verhalten auftreten, und es war deshalb von Interesse, zu versuchen, diese Unterschiede sicherzustellen.

Versuchsmethodik. Für die Intensitätsmessungen wurde die photographisch-photometrische Methode benutzt. Der Spektrograph war ein Siegbahnscher Vakuumspektrograph von 25 cm Radius, mit Kalkspat als analysierendem Kristall. Die Dispersion war im betreffenden Gebiet etwa 12 X-E./mm. Da wir zwecks größerer Auflösung mit sehr schmalem Spalt zu arbeiten beabsichtigten, war es von höchster Bedeutung, den Spalt so genau wie möglich mit der Vorderseite des Kristalls parallel zu stellen. Wenn dies nicht der Fall ist, zeigt es sich in einer Verbreiterung der photographierten Emissionslinien. Der Spalt war nun mikrometrisch

[1]) Siehe vor allem aus der letzten Zeit: B. Kievit u. G. A. Lindsay, Phys. Rev. **36**, 648, 1930.

[2]) D. Coster u. M. Wolf, Nature **124**, 652, 1929; M. Wolf, ebenda **126**, 205, 1930.

drehbar angeordnet. Die richtige Einstellung wurde empirisch mit Hilfe einiger Aufnahmen des Kupfer-$K\alpha$-Dubletts bestimmt.

Es wurde nun erst dafür Sorge getragen, daß — wenn keine Absorptionsschicht in den Strahlengang eingeschaltet war — auf die photographische Platte ein kontinuierliches Spektrum mit in dem betreffenden Wellenlängengebiet konstanter Intensität erhalten wurde. Dies wurde in folgender Weise erreicht: Der Kristall wurde mit konstanter Geschwindigkeit hin und her geschaukelt. Die Umkehrpunkte, wo die Bewegung einen Augenblick still steht, lagen außerhalb des zu untersuchenden Gebiets. Wie man leicht einsieht, hat man dafür zu sorgen, daß $\Delta\varphi > \delta + \varepsilon$ ist, wo $\Delta\varphi$ den Winkel, worüber der Kristall gedreht wird, δ den Öffnungs-

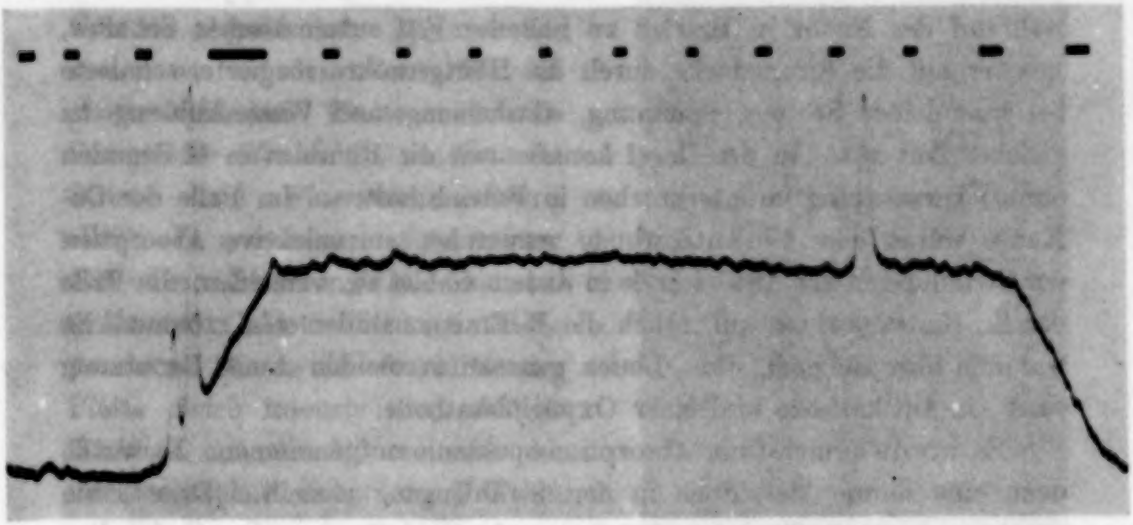


Fig. 1.
Kontinuierliches Spektrum von 1415 bis 1245 X-E.
Die Emissionslinien sind Zn $K\alpha_1$ und α_2 und Zn $K\beta_1$. Die Schwärzung war gering, so daß wir hier noch im empfindlichen Gebiet der Platte sind. Um Raum zu ersparen, ist die Kurve des Nullausschlages (obere gestrichelte Kurve) parallel über eine ziemlich große Distanz nach der unteren Kurve hin verschoben.

winkel des auf den Kristall treffenden Röntgenbündels und ε den Reflexionswinkelbereich des zu untersuchenden kontinuierlichen Spektrums bedeutet.

Bei unseren Versuchen war z. B. etwa $\Delta\varphi = 1{,}4^0$, $\delta = 0{,}5^0$ und $\varepsilon = 0{,}5^0$. In dem verhältnismäßig kleinen Wellenlängenbereich, der in Frage kommt, ist kaum zu befürchten, daß die Intensität der aus dem Kathodenfokus austretenden Strahlung von der Wellenlänge abhängt. Fig. 1 gibt eine Aufnahme des kontinuierlichen Spektrums in der Umgebung der Wellenlänge 1378 X-E. (Cu K-Kante). Die Photometerkurve dieses Spektrums (untere Kurve) verläuft im mittleren Gebiet nahezu

parallel (mit Ausnahme der Emissionslinie) mit dem Nullausschlag des Galvanometers (obere gestrichelte Kurve). Dies zeigt, daß in diesem verhältnismäßig schmalen Wellenlängenbereich das Schwärzungsgesetz der photographischen Platte nahezu unabhängig von der Wellenlänge ist.

Die oben beschriebenen Maßregeln, um ein gleichmäßiges Spektrum zu bekommen, bringen einen großen Nachteil mit: die Verringerung der Intensität, die schon ohnehin nicht sehr groß ist, da die Spannung, um das zweite Ordnungsspektrum zu vermeiden, nicht oberhalb der doppelten kritischen Spannung gesteigert werden kann. In dem oben gegebenen Zahlenbeispiel wird eine bestimmte Wellenlänge nur während $^1/_3$ der totalen Zeit exponiert. Da also ziemlich große Expositionszeiten erforderlich waren (von 40 bis 60 Stunden), schien es erwünscht, die Apparatur auch während der Nacht in Betrieb zu halten. Ein automatischer Schalter, welcher auf die Stromstärke durch die Röntgenröhre reagierte, schaltete bei irgendeiner Störung Spannung, Gasheizung und Wasserkühlung zu gleicher Zeit aus. In der Regel konnten wir die Röhre etwa 10 Stunden ohne Überwachung ununterbrochen in Betrieb halten. Im Falle der Cu-Kante wurde eine Mo-Antikathode verwendet, um selektive Absorption der Strahlung in der Antikathode in diesem Gebiet zu vermeiden. Im Falle der Zn-Kante wirkten anfänglich die W-Emissionslinien sehr störend. Es war uns aber möglich, diese Linien ganz zu vermeiden durch Benutzung einer Cu-Antikathode und einer Oxydglühkathode.

Es wurde nun erst ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Es wurde dazu eine dünne Metallfolie in den Strahlengang gestellt. Diese Folie wurde, um eventuelle Inhomogenitäten zu eliminieren, während der Exposition über etwa 10 mm senkrecht zu dem Strahlengang bewegt. Sodann wurde auf eine zweite Platte (aus derselben größeren Platte wie die erste herausgeschnitten) die Schwärzungsskale angebracht. Es wurde dazu eine Emissionslinie benutzt, die etwa mitten im fraglichen Gebiet lag. Diese Linie wurde mittels einer rotierenden Scheibe in Felder von 100, 75, 50 und 25 % abgeschwächt. Die beiden Platten wurden zusammen während 5 Minuten bei einer Temperatur von 18° C entwickelt. Mit dem Mollschen Mikrophotometer wurden nun beide Platten durchphotometriert. Bei der numerischen Verwertung der ersten Platte hat man einen Umstand, der unbeachtet das Resultat ganz zu fälschen vermag, gut ins Auge zu fassen. Es trifft nämlich auf die photographische Platte nicht nur die normal nach der Braggschen Beziehung reflektierte Strahlung, sondern auch Streu- und Fluoreszenzstrahlung, welche von verschiedenen Teilen des Spektrographen stammen. Man kann diese Streu- und Fluoreszenzstrahlung

schon deshalb nicht ganz abblenden, da auch der Kristall selber dazu Anlaß gibt. Man würde nun zu ganz falschen Resultaten gelangen können, wenn man annehmen würde, daß die erhaltene Schwärzung nur von der normal reflektierten Strahlung herrührte. Um so eher würde dies der Fall sein, da die Schwärzungsunterschiede, um die es sich hier handelt, an sich nicht sehr groß sind. Von diesem Fehler haben wir uns dadurch frei gemacht, daß wir auch noch die Schwärzung durch Streu- und Fluoreszenzstrahlung allein festgestellt haben. Dazu wurde der obere Teil des Kristalls abgeschirmt. Dadurch bekamen wir auf den oberen Teil der photographischen Platte nicht die Braggsche Strahlung, sondern die Streu- und Fluoreszenzstrahlung allein. Es wurde nun angenommen, daß diese Strahlung in dem betreffenden Gebiet über eine Höhe von etwa 15 mm in der Mitte der Platte gleich intensiv war, was im Hinblick auf die Dimensionen des Spektrographen sicher der Fall ist.

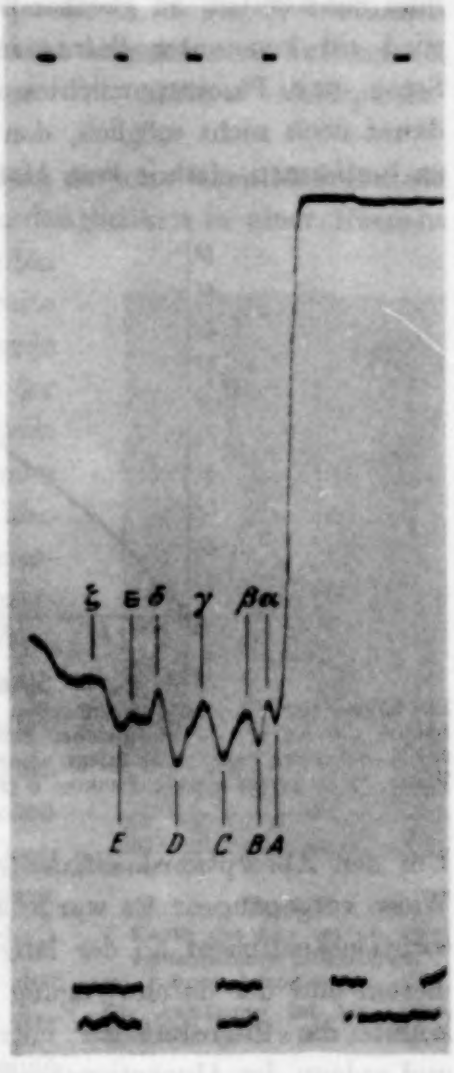


Fig. 2.
K-Kante des Kupfers.
Die größeren Wellenlängen liegen hier wie bei den folgenden Figuren nach rechts.

Fig. 2 zeigt, wie die Aufnahmen photometrisch verwendet wurden. Die obere gerade Linie ist der Nullausschlag des Galvanometers (diese ist ebenso wie die zwei unteren Kurven der Figur intermittierend beleuchtet), die zweite Kurve von oben zeigt das Absorptionsspektrum von Cu in der Umgebung der *K*-Kante, die dritte Linie gibt die Schwärzung der Streu- und Fluoreszenzstrahlung allein, bei der unteren Linie ist durch einen unbelichteten Teil der Platte hindurch photometriert. Die Distanz der unteren zwei Linien ist im vorliegenden Falle ziemlich klein, bei den anderen Platten war sie meistens größer (siehe z. B. Fig. 5).

Mit Hilfe der zweiten Platte wurde nun die Schwärzungsintensitätsskale in der üblichen Weise auf Millimeterpapier konstruiert. So gibt die Fig. 3 die zu Fig. 2 gehörige Schwärzungsskale. Mit Hilfe dieser Schwärzungsskale gelingt es, die Intensitäten an den verschiedenen Stellen im Absorptionsspektrum des Kupfers in Prozenten derjenigen der Emissionslinie der zweiten, zu gleicher Zeit entwickelten Platte auszudrücken. Es wird ein konstanter Betrag in Abzug gebracht für die Intensität des Streu- und Fluoreszenzlichtes (Fig. 2, dritte Kurve von oben). Es ist damit noch nicht möglich, den Absolutwert des Absorptionskoeffizienten zu bestimmen, da wir kein Maß für die ungeschwächte Strahlung haben.

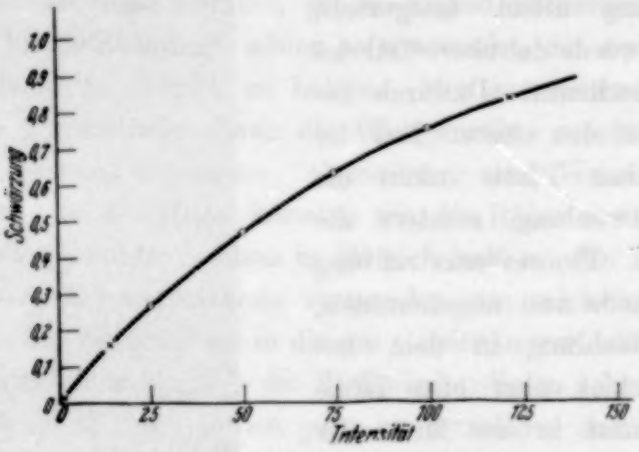


Fig. 3. Schwärzungs-Intensitätsskale.
Die Kreise sind in der obenstehenden Weise empirisch bestimmte Punkte (in Wirklichkeit konnte die Kurve, da zu gleicher Zeit mehrere Intensitätsmarken aufgenommen wurden, durch viel mehr Punkte festgelegt werden). Die Kreuze sind von links ab: 1. Schleier der Platte, 2. Schwärzung des Punktes *C* (Fig. 2), 3. Schwärzung an der langwelligen Seite der Kante.

Um den Absorptionskoeffizienten zu berechnen, wurde nun in folgender Weise vorgegangen: Es wurde aus den Tabellen von Jönsson[1]) der Absorptionskoeffizient an der langwelligen Seite der Kante ermittelt. Aus diesem und der durch Wägung ermittelten Dicke der Absorptionsschicht konnte die Intensität der ungeschwächten Strahlung bestimmt werden und sodann der Absorptionskoeffizient an verschiedenen Stellen der Platte. Diesem Verfahren haftet nun ein großer Nachteil an. Da die Schwärzung der photographischen Platte an der langwelligen Seite der Kante ziemlich groß ist und die Schwärzungskurve in diesem Gebiet schon stark umbiegt, ist die dadurch von uns ermittelte Intensität der Strahlung mit einem ziemlich großen Fehler behaftet. Derselbe Fehler geht auch in die berechneten Absorptionskoeffizienten an der kurzwelligen Seite der Kante ein.

[1]) E. Jönsson, Dissertation Upsala 1928.

Dies verursacht, daß man verschiedene Platten derselben Absorptionskanten nicht ohne weiteres miteinander vergleichen kann. Da es uns weniger um die Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten als um deren prozentuale Schwankungen zu tun ist, wurde nun mit Hilfe einer willkürlichen Platte in der oben beschriebenen Weise der Absorptionskoeffizient an einer typischen Stelle im kurzwelligen Gebiet (z. B. *C* in Fig. 2) bestimmt. Dieser Wert wurde nun weiter als Normalwert angenommen, auf den bei den anderen Platten desselben Spektrums die übrigen Absorptionskoeffizienten bezogen wurden.

Bevor wir nun zu einer Zusammenstellung der erhaltenen Meßresultate übergehen, wollen wir noch auf deren Unzulänglichkeit in einer Hinsicht aufmerksam machen. Die Spektren wurden meistens aufgenommen mit einer Spaltbreite von 0,1 mm. Beim Ausphotometrieren wurde ein Lichtfleck von 0,06 mm Breite auf der photographischen Platte in die Thermosäule abgebildet. Durch beide Ursachen zusammen bekommt man in der Photometerkurve also kein richtiges Bild des wahren Absorptionsverhältnisses. Es wird durch die Photometerkurve fortwährend ein Gebiet korrespondierend mit 0,16 mm auf der Platte oder etwa 2 X-E. „verschmiert". Die von uns bestimmten Schwankungen in der Absorption sind deshalb Minimalwerte; die wirklichen Werte werden wahrscheinlich noch etwas höher liegen. Doch glauben wir, daß die Abweichungen unserer Resultate von dem wirklichen Sachverhalt nicht sehr groß sind. Die Feinstruktur der Absorptionskanten nicht allzu nahe zu der Hauptkante scheint uns nämlich ein ziemlich grobes Phänomen zu sein, d. h. die Maxima und Minima sind ziemlich breit. Dies geht deutlich aus der Fig. 4 hervor. Diese Figur gibt (zweimal übereinander an verschiedenen Stellen der Platte durchphotometriert) die Photometerkurve einer Absorptionskante von Kupfer, aufgenommen mit einem 0,03 mm breiten Spalt und mit einem Photometerlichtfleck von 0,025 mm durchphotometriert. Die „Verschmierung" beträgt jetzt im ganzen also nur 0,055 mm auf der Platte, ist also dreimal so klein als bei der Kurve der Fig. 2. Doch sind mit einer Ausnahme nicht mehr

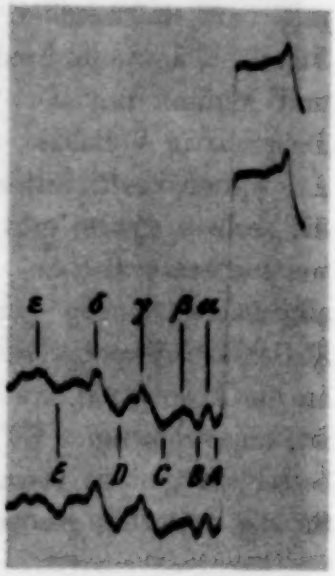


Fig. 4.
K-Kante des Kupfers an zwei verschiedenen Höhestellen durchphotometriert.
Die Auflösung ist hier etwa dreimal so groß wie in der Fig. 2.

Maxima oder Minima aufgetreten und ist der allgemeine Habitus gleich demjenigen der Fig. 2. Die kleinen Schwankungen, die man obendrein in Fig. 4 beobachtet, müssen, wie ein Vergleich der beiden Kurven dieser Figur zeigt, der mehr hervortretenden Kornstruktur der photographischen Platte zugeschrieben werden. Wir haben deshalb, um Zeit zu sparen, unsere weiteren Aufnahmen mit einem 0,1 mm breiten Spalt gemacht. Die eine oben erwähnte Ausnahme betrifft ein neues und sehr schwaches Minimum der Absorption ganz nahe der Kante, das reell zu sein scheint.

Meßresultate. In Tabelle 1 sind die Meßresultate für Kupfer zusammengestellt. Die endgültigen Platten I und II wurden mit einem Kupferblättchen von etwa 10 μ Dicke (8,88 mg/cm^2) aufgenommen. Es wurden die Maxima und Minima der Absorptionskoeffizienten jenseits der K-Kante mit bzw. lateinischen und griechischen Buchstaben angedeutet (siehe Fig. 2). Die zweite Spalte gibt die Differenz in X-Einheiten dieser Maxima und Minima mit der Wellenlänge der Hauptkante, die dritte dieselbe Differenz in Voltskale, die vierte und fünfte Spalte geben die berechneten Absorptionskoeffizienten (der angenommene „Normalwert" ist fett gedruckt), die sechste Spalte gibt deren Mittelwert. Wie man sieht, sind die Abweichungen zwischen den gemessenen Werten und dem Mittelwert im allgemeinen gering. In der siebenten Spalte stehen die nach einem λ^3-Gesetz interpolierten Werte für μ/ϱ. Dieselben sind so gut wie möglich an die Absorption, wie sie in größerer Distanz von der Kante tatsächlich ist, angeschlossen. Es ist natürlich sehr wohl möglich, daß diese Werte besser im ganzen etwas höher oder niedriger gewählt werden könnten; für die weiterhin gezogenen Schlüsse macht dies aber nichts aus. In der

Tabelle 1 (Kupfer).

	$\Delta\lambda$ X-E.	Δv Volt	$\frac{\mu}{\varrho}$ (Platte I)	$\frac{\mu}{\varrho}$ (Platte II)	$\frac{\mu}{\varrho}$ Mittelwert	$\frac{\mu}{\varrho}$ interpoliert nach λ^3-Gesetz	$\Delta\frac{\mu}{\varrho}$	$\Delta\frac{\mu}{\varrho}$ %
Langwellige Seite d. Kante						38		
A	2,4	15	297	294	295,5	307	− 11,5	− 3,8
α	4,0	25	294	284	289	306	− 7	− 2,3
B	6,1	39	307	306	306,5	304	+ 2,5	+ 0,8
β	8,7	56	295	290	292,5	302	− 9,5	− 3,2
C	12,7	84	**314**	**314**	**314**	300	+ 14	+ 4,7
γ	16,7	107	284	285	284,5	297	− 12,5	− 4,2
D	22,1	143	313	318	315,5	293	+ 22,5	+ 7,8
δ	26,1	168	274	277	275	290	− 15	− 5,2
ε	31,1	200		291	291	287	+ 4	+ 1,5
E	33,9	218	296	297	296,5	285	+ 11,5	+ 4,2
ζ	38,9	250	274	271	272,5	282	− 9,5	− 3,3

achten Spalte sind die Abweichungen zwischen gemessenen und interpolierten μ/ϱ-Werten eingetragen, in der neunten Spalte dieselben Abweichungen in Prozenten der entsprechenden interpolierten Werte. Der größte Unterschied in diesen Abweichungen findet sich zwischen D und δ, welche einen Unterschied von etwa 13 % in dem Absorptionskoeffizienten aufweisen.

Was den allgemeinen Habitus der Absorptionskurve für Cu betrifft, scheinen die sukzessiven Maxima und Minima ferner von der Kante immer breiter und weniger ausgesprochen zu werden und in Übereinstimmung mit Kronigs[1]) Theorie in immer größer werdenden Abständen aufeinander zu folgen. Weiter scheinen die Minima der Absorption (d. h. Maxima in der Kurve) β, γ, δ von einem Nebenminimum gefolgt. Nur bei δ ist dies Nebenminimum ganz abgetrennt und hier von ε begleitet. Vorläufig läßt sich für diese letzte Einzelheit noch keine theoretische Deutung geben.

Die erhaltenen Resultate mit Zink sind zusammengestellt in der Tabelle 2, die in derselben Weise wie Tabelle 1 eingerichtet ist. Es wurden hier zwei verschiedene Zinkblättchen als Absorptionsschirm benutzt, eins von etwa 12,5 μ Dicke oder 8,82 mg/cm² (Platte I) und eins von 12,8 μ Dicke oder 9,11 mg/cm² (Platten II, III, IV). Eine Photometerkurve für Zink analog derjenigen für Kupfer gibt die Fig. 5.

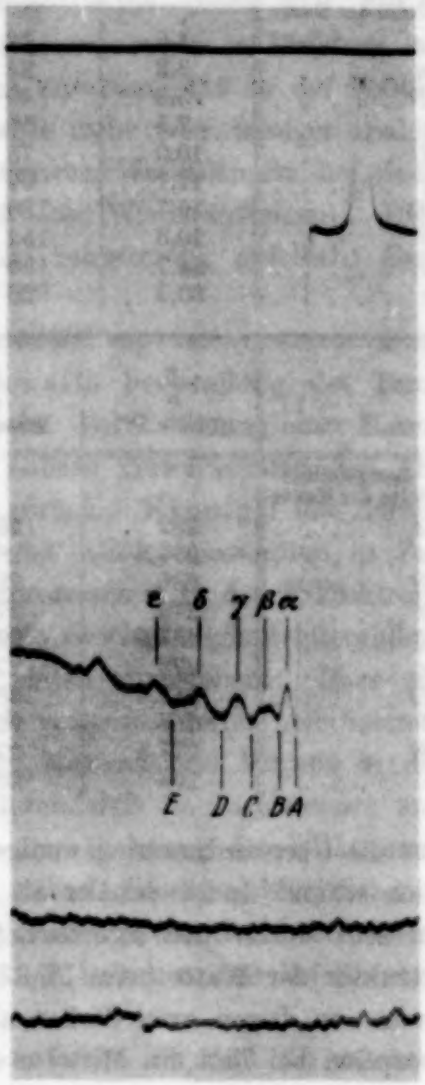


Fig. 5. K-Kante des Zinks.
Das in dieser Figur meist nach links liegende Minimum der Absorption (links von ε) haben wir nicht verwendet, weil es etwas von der damit zusammenfallenden (schwachen) Emissionslinie Hg $L\alpha_1$ verdeckt ist.

Auch hier ist die Übereinstimmung der gemessenen Werte untereinander sehr schön. Nur für das erste Maximum und Minimum (A und α)

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys., folgende Arbeit.

Tabelle 2 (Zink).

	$\Delta\lambda$ X-E.	Δv Volt	$\frac{\mu}{\varrho}$ (Platte I)	$\frac{\mu}{\varrho}$ (Platte II)	$\frac{\mu}{\varrho}$ (Platte III)
Langwellige Seite der Kante					
A	1,6	12	284	278	288
a	3,2	24	264,5	258,5	259
B	5,3	40	279,5	282	281
β	7,5	56	275,5	278	277,5
C	10,0	75	287,5	287,5	287,5
γ	12,7	97	271	271,5	267
D	16,7	126	284,5	287,5	284,5
δ	20,8	154	270,5	270,5	268
E	25,7	194	278,5	279,5	277,5
e	30,3	228			

	$\frac{\mu}{\varrho}$ (Platte IV)	$\frac{\mu}{\varrho}$ Mittelwert	$\frac{\mu}{\varrho}$ interpoliert nach λ^3-Gesetz	$\Delta\frac{\mu}{\varrho}$	$\Delta\frac{\mu}{\varrho}$ %
Langwellige Seite der Kante			36,0		
A	292	285,5	286,5	— 1	— 0,4
a	267,5	262,5	286	— 23,5	— 8,1
B	286	282	284	— 2	— 0,7
β	279	277,5	283	— 5,5	— 1,9
C	287,5	287,5	281	+ 6,5	+ 2,3
γ	273	270,5	280	— 9,5	— 3,4
D	285,5	285,5	278	+ 7,5	+ 2,7
δ	268	269	275	— 6	— 2,2
E	277,5	278	272	+ 6	2,1
e	266	266	269	— 3	— 1,2

ist die Übereinstimmung weniger gut. Es scheint, daß diese beiden ziemlich schmal sind, schmäler als bei Kupfer. Dadurch haben Fehler, verursacht durch den Eberhardeffekt beim Entwickeln und durch Kornstruktur der Platte beim Photometrieren, einen größeren Einfluß. Wenn man von diesen zwei Stellen absieht sind die Schwankungen in der Absorption bei Zink im Mittel etwa halb so groß als bei Kupfer. Dadurch läßt sich bei diesem Element die Verdopplung der Minima nicht so sicher feststellen wie bei Cu, doch scheint es uns, daß hier etwas Ähnliches der Fall ist.

Diskussion der Resultate. Durch die Arbeiten von Hanawalt[1]) ist man dem Verständnis der Feinstruktur der Absorptionskanten viel näher gekommen. Seine Arbeiten haben deutlich gezeigt, daß man diese Feinstruktur nicht deuten kann als verursacht durch zwei- oder mehrfache

[1]) J. D. Hanawalt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931; ZS. f. Phys., vorstehende Arbeit.

Elektronenübergänge, wie dies früher allgemein angenommen wurde[1]). Von diesem letzten Standpunkt aus ließe sich ja der von Hanawalt gefundene Unterschied zwischen der Absorption in Metalldämpfen und derjenigen in festem Metall gar nicht verstehen.

Auch der allgemeine Habitus der Feinstruktur (siehe z. B. Fig. 2 und 5) ist schwierig mit doppelten Elektronensprüngen in Einklang zu bringen. Man würde in diesem Falle doch erwarten, daß in der Photometerkurve die Nebenkanten der Hauptkante mehr oder weniger analog sein würden (ein steiles Abfallen nach kürzeren Wellenlängen bei einer gewissen Stelle, gefolgt von einem allmählichen Wiederansteigen). Dies ist gar nicht der Fall, das Abfallen der Schwärzung geschieht eher noch etwas langsamer als der Anstieg.

Von besonderer Bedeutung im Zusammenhang mit unseren obenstehenden Resultaten scheint uns Hanawalts Feststellung des Temperatureinflusses auf die Feinstruktur zu sein. Bei Erhitzung einer Eisenfolie bis etwa 800° ist die Feinstruktur nahezu verschwunden, bei Abkühlung kommt sie wieder vollständig zurück. Kronig[2]) hat darauf hingewiesen, daß man die Feinstruktur der Absorptionskanten in Zusammenhang bringen kann mit Übergangsprozessen z. B. des K-Elektrons nach den verschiedenen „zugelassenen" Geschwindigkeitsintervallen, welche für die „freien" Elektronen im Metall offenstehen. Diese zugelassenen Geschwindigkeitsbereiche sind getrennt durch „verbotene" Gebiete. Die damit zusammenhängenden Maxima und Minima in der Absorption werden stark verschmiert dadurch, daß die zugelassenen und verbotenen Geschwindigkeitsbereiche von der Richtung der Elektronengeschwindigkeit abhängen. In der Tat haben die hier beschriebenen Messungen gezeigt, daß die Unterschiede der Absorptionskoeffizienten im Feinstrukturgebiet bei Cu höchstens 13% betragen und bei Zn etwa halb so groß sind.

Den charakteristischen Unterschied zwischen Cu und Zn möchten wir nun in folgender Weise deuten. Die „Verschmierung" der verbotenen und zugelassenen Geschwindigkeitsbereiche wird noch stark erhöht durch die Störung der Periodizität des Gitterpotentialfeldes, welche durch die Wärmebewegung bedingt ist. Wie groß dieser Einfluß ist, zeigen die oben erwähnten Messungen von Hanawalt an Eisen, wo bei 800° die Feinstruktur schon praktisch verschwunden ist. Wir möchten nun den Unterschied zwischen Cu und Zn einfach durch den Unterschied im Schmelz-

[1]) Siehe z. B. B. Kievit u. G. A. Lindsay, l. c.
[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys., folgende Arbeit.

punkt (für Cu 1080°, für Zn 420°) erklären. Dadurch sind bei Zimmertemperatur, bei der die Versuche gemacht wurden, im Falle des Cu die Gitterstörungen viel geringer als im Falle des Zn. Man kann nun erwarten, daß eine Temperaturerhöhung von wenigen hundert Grad die Feinstruktur bei Zn schon zum Verschwinden bringen wird. Diesbezügliche Experimente sind im hiesigen Institut im Gange.

In derselben Weise läßt sich unseres Erachtens verstehen, weshalb es Kievit und Lindsay[1]), die solche schönen Feinstrukturen der *K*-Kante der Elemente Ca—Zn beobachteten, nicht gelungen ist, dasselbe bei den Elementen mit niedrigen Schmelzpunkten Ga und Se festzustellen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

---

[1]) B. Kievit u G. A. Lindsay, l. c.

Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren.

Von **R. de L. Kronig** in Groningen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1931.)

Das Auftreten einer ausgedehnten Sekundärstruktur in den K-Absorptionsbanden von Kristallen und namentlich von Metallen im festen Zustand wird in Verbindung gebracht mit der Tatsache, daß das Energiespektrum eines Elektrons, welches sich durch ein periodisches Potentialfeld in einer bestimmten Richtung bewegt, aus erlaubten und verbotenen Zonen endlicher Breite besteht. Man erhält hiermit auch eine Deutung der von Hanawalt untersuchten Beeinflussung dieser Sekundärstruktur durch Temperaturerhöhung. Mit Hilfe eines einfachen Modells wird gezeigt, warum nicht nur bei den aus einer großen Zahl von Atomen bestehenden Kristallen sondern auch schon bei mehratomigen Molekülen häufig eine ausgedehnte Sekundärstruktur auftritt, während sie beim isolierten Atom fehlt.

Die Sekundärstruktur der Röntgenabsorptionsbanden, wie sie namentlich an der kurzwelligen Seite der K-Kante vieler Elemente beobachtet wurde, ist Gegenstand zahlreicher experimenteller Untersuchungen gewesen. Während die älteren Arbeiten sich hauptsächlich auf die Sekundärstruktur in unmittelbarer Nähe der Hauptkanten bezogen, sind durch die Messungen von Lindsay und Voorhees[1]), Coster und Wolf[2]), Kievit und Lindsay[3]), Hanawalt[4]) und Coster und Veldkamp[5]) wichtige neue Tatsachen ans Licht gekommen. Für Eisen hat Hanawalt auch den Einfluß der Temperatur auf die Sekundärstruktur in der Nähe der K-Kante eingehend verfolgt, was zur Klärung der Verhältnisse wesentlich beigetragen hat. Ehe wir eine Deutung des vorliegenden Materials versuchen, seien die experimentellen Resultate über die Sekundärstruktur noch einmal kurz zusammengefaßt:

1. Die einatomigen Gase und Dämpfe zeigen nach Coster und van der Tuuk[6]) und nach Hanawalt (l. c.) keine Sekundärstruktur der Röntgenabsorptionsbanden oder eine solche, die sich nur über einen Abstand von einigen Volt von der Hauptkante aus erstreckt.

---

[1]) G. A. Lindsay u. H. R. Voorhees, Phil. Mag. **6**, 910, 1928.
[2]) D. Coster u. M. Wolf, Nature **124**, 652, 1929.
[3]) B. Kievit u. G. A. Lindsay, Phys. Rev. **36**, 648, 1930.
[4]) J. D. Hanawalt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931; ZS. f. Phys. 1931 (vorvorangehende Arbeit).
[5]) D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. 1931 (vorangehende Arbeit).
[6]) D. Coster u. J. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **37**, 367, 1926.

2. Bei mehratomigen Gasen und Dämpfen ist nach Hanawalt (l. c.) in manchen Fällen (Se_8, AsH_3) nur eine Sekundärstruktur von derselben Art wie unter 1. beobachtet, während sie in anderen Fällen bis zu einigen Hundert Volt von der Hauptkante aus reicht.

3. Wie die Untersuchungen der oben genannten Verfasser zeigen, wird eine derartig ausgebreitete Sekundärstruktur im allgemeinen auch bei kristallisierten Stoffen und namentlich bei Metallen im festen Zustand gefunden. Je weiter man sich von der Hauptkante entfernt, um so größer werden die Abstände zwischen aufeinanderfolgenden Unstetigkeiten im Absorptionsverlauf.

4. Die Messungen von Hanawalt (l. c.) an Eisen ergaben, daß diese Unregelmäßigkeiten sich bei Temperaturerhöhung nach der K-Kante zu verschieben. Gleichzeitig werden sie ausgeglättet, und zwar macht sich diese Ausglättung zuerst in größerem Abstand von der K-Kante geltend und erst bei höheren Temperaturen in der Nähe derselben.

5. Nach Coster und Veldkamp (l. c.) sind die prozentualen Schwankungen in der K-Absorption von Kupfer etwa doppelt so groß wie in der von Zink.

Die Ergebnisse im Falle der einatomigen Gase und Dämpfe hat man bekanntlich auf Grund der Kosselschen Vorstellung gedeutet, daß das aus der inneren Bahn entfernte Elektron auch auf eine der unbesetzten äußeren Bahnen gebracht werden kann, anstatt das Atom mit endlicher Geschwindigkeit zu verlassen. Die Größenordnung der Abstände der beobachteten Sekundärstrukturen von den Hauptkanten ist hiermit im Einklang.

Wenn wir es nun statt mit isolierten Atomen mit Atomen zu tun haben, die im Kristallgitter eines Metalls gebunden sind, so tritt die Frage nach der Natur der Endzustände auf, in denen sich das Elektron nach Ablauf des Absorptionsprozesses befinden wird. Bekanntlich hat Bloch[1]) bei der Deutung der elektrischen Eigenschaften von Metallen mit Erfolg die Vorstellung eingeführt, daß man den Einfluß des Kristallgitters auf die am schwächsten gebundenen Elektronen (die Leitungselektronen) durch ein periodisches Potentialfeld mit denselben Perioden wie das Gitter ersetzen kann. Es sei hier nun zunächst betont, daß es zweckmäßig ist, diese Betrachtungsweise auf alle Elektronen, auch die im Atominnern befindlichen, auszudehnen. Im isolierten Atom kann eine einheitliche Behandlung des Verhaltens aller Elektronen, was die angenäherte Lage ihrer Energieniveaus betrifft, bekanntlich nach der Methode von Thomas oder von

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

Hartree erzielt werden, indem man die Wechselwirkung der Elektronen durch eine geeignete zentrale Abschirmung des Kernfeldes ersetzt. In Fig. 1*a* ist der Feldverlauf schematisch angedeutet. Das Energiespektrum eines Elektrons in einem solchen Felde besteht aus den diskreten stationären Zuständen unterhalb der Linie *AA*, von denen die tieferen die Röntgenterme, die höheren die optischen Terme darstellen, und dem kontinuierlichen Gebiet aller Zustände mit Energien oberhalb *AA*, die ein mit endlicher kinetischer Energie aus dem Atom austretendes Elektron bedeuten. Im Kristallgitter ist dieser Potentialverlauf der einzelnen Atome in geeigneter Weise zusammenzufügen, wie in Fig. 1 b angedeutet ist.

Bloch (l. c.) hat gezeigt, daß ein Elektron sich durch ein solches Gitter in beliebiger Richtung fortbewegen kann. Beschränken wir uns zunächst

Fig. 1 a.

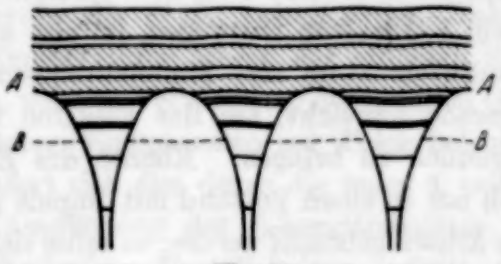


Fig. 1 b.

auf diejenigen Bewegungen, bei denen der mittlere Impuls parallel mit einer der kristallographischen Achsen liegt, so ist eine solche Bewegung nicht mit jedem Werte der Energie möglich. Vielmehr besteht das Energiespektrum abwechselnd aus erlaubten und verbotenen Zonen endlicher Breite, wie sie von verschiedenen Verfassern[1]) für besonders einfache Potentialformen quantitativ untersucht worden sind. Die tiefsten der erlaubten Zonen sind sehr schmal und fallen praktisch mit den Röntgentermen des isolierten Atoms von Fig. 1 a zusammen. Je höher wir kommen, um so breiter werden die erlaubten Zonen gegenüber den verbotenen Zonen. Wichtig ist nun, daß sich dieser Wechsel von erlaubten und verbotenen Zonen auch in das beim isolierten Atom gänzlich kontinuierliche Gebiet erstreckt. Allerdings werden die verbotenen Zonen dort sehr schmal. Führen wir noch ein Nullniveau *BB* des Potentials ein, welches so definiert ist, daß das mittlere Potential im Kristall in bezug auf dieses Nullniveau

[1]) M. J. O. Strutt, Ann. d. Phys. **86**, 319, 1928; P. M. Morse, Phys. Rev. **35**, 1310, 1930; R. de L. Kronig u. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 499, 1931; siehe auch B. van der Pol u. M. J. O. Strutt, Phil. Mag. **5**, 18, 1928.

verschwindet, so fallen die höheren der verbotenen Zonen praktisch zusammen mit den Energiewerten

$$W_n = \frac{n^2 h^2}{8 m a^2}, \tag{1}$$

wobei n eine ganze Zahl, a den Abstand benachbarter Atome, h die Planck-sche Konstante und m die Elektronenmasse bedeuten. Daß sich die verbotenen Zonen auch noch im Abstande einiger Hundert Volt oberhalb der Linie AA sehr wohl geltend machen, ist durch die Versuche von Davisson und Germer[1]) und von Rupp[2]) direkt bewiesen. Elektronen mit Geschwindigkeiten bis zu einigen Hundert Volt, die auf einen Metallkristall fallen, zeigen ja ausgeprägte Maxima der Reflexion, wenn ihre Energie gerade einer der im Kristall verbotenen Energiezonen entspricht.

Im Kristall sind alle unteren Energieniveaus durch Elektronen besetzt. Um ein K-Elektron anzuregen, ist also auch im Kristallgitter ebenso wie im isolierten Atom eine Minimalfrequenz des Röntgenlichtes notwendig, die gerade hinreicht, um das Elektron nach der tiefsten nichtbesetzten Energiezone zu bringen. Könnte das Elektron durch den Absorptionsprozeß nur in einen Zustand mit Impuls parallel einer der kristallographischen Achsen gebracht werden, so sollte sich nach den obigen Betrachtungen an der kurzwelligen Seite der Minimalfrequenz eine Absorptionsbande anschließen, die entsprechend den verbotenen Zonen durch endliche Intervalle unterbrochen ist, in denen der Absorptionskoeffizient verschwindet. Nach der Gleichung (1) sollten die Unterbrechungen der Absorptionsbande an ihrem langwelligen Ende nahe beieinander liegen, während ihre Abstände nach kurzen Wellen zu stets größer werden. Dies ist im Einklang mit den eingangs unter 3. erwähnten Beobachtungen. Auch die Größenordnung der Abstände benachbarter Unstetigkeiten ergibt sich im Einklang mit der Erfahrung, wenn man in (1) die Gitterkonstanten der Metalle einsetzt, oder auch direkt durch Vergleich mit den Ruppschen Messungen über die selektive Reflexion.

In Wirklichkeit kann sich natürlich am Ende des Absorptionsprozesses das aus der K-Schale entfernte Elektron auch in schiefer Richtung durch den Kristall bewegen. Was früher über das Zerfallen des Energiespektrums in erlaubte und verbotene Zonen gesagt wurde, gilt auch in diesem allgemeineren Fall. Auch hier werden die tiefsten erlaubten Zonen sehr schmal

[1]) C. Davisson u. L. H. Germer, Phys. Rev. **30**, 705, 1927; Proc. Nat. Acad. **14**, 317, 619, 1928.

[2]) E. Rupp, Ann. d. Phys. **85**, 981, 1928; **1**, 801, 1929; **3**, 494, 1929; **5**, 453, 1930; ZS. f. Phys. **61**, 587, 1930.

sein und mit den Röntgentermen praktisch zusammenfallen. Dagegen werden im oberen Teil des Energiespektrums, wo die verbotenen Zonen schmal sind, diese jetzt anders liegen wie bei Bewegung des Elektrons parallel einer kristallographischen Achse. Die Richtungsabhängigkeit der Lage der verbotenen Zonen bringt es mit sich, daß die K-Absorptionsbande nicht aus Stücken besteht, in denen der Absorptionskoeffizient abwechselnd endlich und Null ist, sondern daß nur Schwankungen auftreten, wie sie auch experimentell gefunden wurden.

Wegen des durch Gleichung (1) ausgedrückten angenäherten Zusammenhanges zwischen der Lage der höheren verbotenen Zonen und der Gitterkonstanten a muß bei der Vergrößerung der letzteren durch thermische Ausdehnung ein Zusammenrücken der Minima im Absorptionskoeffizienten stattfinden, der ja auch, wie unter 4. erwähnt, bei Eisen von Hanawalt festgestellt wurde. Ferner werden die Stöße zwischen den Elektronen und dem Gitter bei höheren Temperaturen wegen der größeren Störung der Periodizität häufiger werden, was eine Verwischung der scharfen Grenzen zwischen erlaubten und verbotenen Energiezonen zur Folge haben wird. Im Absorptionskoeffizienten äußert sich dies durch die unter 4. erwähnte, von Hanawalt beobachtete Ausglättung der Sekundärstruktur. Daß diese Ausglättung zuerst bei denjenigen Unstetigkeiten auftritt, die am weitesten von der Hauptkante wegliegen, ist auch begreiflich, denn die höheren verbotenen Zonen, die sie verursachen, sind schmäler und darum leichter zu verwischen als die tieferen. Wie von Coster und Veldkamp erwähnt, ist wohl auch der unter 5. hervorgerufene Unterschied im Verhalten von Kupfer und Zink so zu verstehen, daß bei Zn wegen des tieferen Schmelzpunktes die Periodizität schon mehr gestört ist, was eine größere Diffusität der Energiezonen zur Folge hat.

Es bleibt noch übrig, die unter 2. erwähnten Eigenschaften mehratomiger Gase und Dämpfe zu besprechen. Offenbar bildet ein mehratomiges Molekül eine Zwischenstufe zwischen dem isolierten Atom und dem unendlich großen Molekül des Kristalls. Wir wollen den Übergang kurz an einem einfachen Modell erläutern. Als isoliertes Atom nehmen wir ein Elektron, das sich eindimensional in einer rechteckigen Potentialmulde bewegen kann (Fig. 2a). Das Energiespektrum dieses Modells besteht aus einer endlichen Anzahl diskreter Niveaus unterhalb AA und einem kontinuierlichen Bereich oberhalb AA. Da wir unser Modell dazu benutzen wollen, um die K-Absorption bei einem schwereren Element, sagen wir mit der Atomnummer 30, zu deuten, werden wir die Abmessungen der Mulde so wählen, daß ihre Breite Δ etwa gleich dem Durchmesser der

K-Bahn, der Abstand vom tiefsten diskreten Niveau zur Grenze des kontinuierlichen Spektrums etwa gleich der K-Anregungsenergie eines solchen Elements ist. Rechnen wir nach den gewöhnlichen Methoden der Quantenmechanik die Matrixelemente des Dipolmoments und damit die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem tiefsten diskreten Niveau nach dem unteren Teil des kontinuierlichen Spektrums aus, so erhalten wir für den Absorptionskoeffizienten α den in Fig. 3a gezeichneten Verlauf. Die Frequenz ν der absorbierten Strahlung ist dabei als Abszisse aufgetragen. Die Absorption beginnt bei einer Minimalfrequenz entsprechend dem Energieunterschied des tiefsten Niveaus und der unteren Grenze des kontinuierlichen Spektrums.

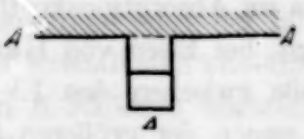


Fig. 2a.

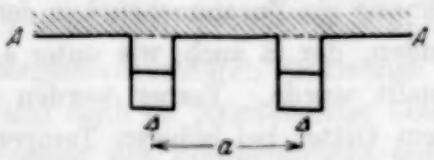


Fig. 2b.

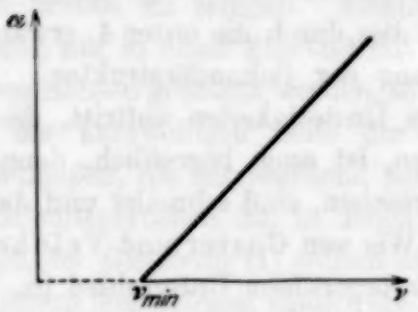


Fig. 3a.

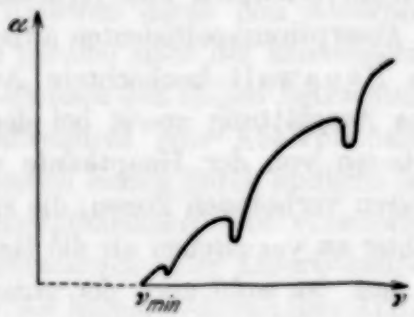


Fig. 3b.

Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten ist nur für das hier in Betracht kommende Gebiet von einigen Hundert Volt jenseits der Minimalfrequenz eingetragen und zeigt dort keine Unregelmäßigkeiten.

Als einfachstes Modell eines zweiatomigen Moleküls nehmen wir zwei rechteckige Potentialmulden in einem Abstand a von der Größenordnung der Atomabstände (siehe Fig. 2b). Wiederholen wir hiermit die Berechnung des Absorptionskoeffizienten, so erhalten wir eine Kurve vom Typus der Fig. 3b. Wie man sieht, treten jetzt charakteristische Schwankungen im Absorptionskoeffizienten auf. Beim Aneinanderfügen von vielen der betrachteten eindimensionalen Atome zu einem linearen Kristall muß diese Kurve dann in die der Zonenstruktur entsprechende übergehen, bei der abwechselnd der Absorptionskoeffizient endlich und Null ist. Auf diese Weise ist also der beobachtete Unterschied zwischen einatomigen

und mehratomigen Gasen qualitativ zu verstehen. Daß einige mehratomige Verbindungen keine Struktur der Absorptionsbanden zeigen, liegt vielleicht daran, daß entweder die Kernladungen sehr verschieden sind (AsH_3) oder daß die starke Temperaturbewegung auch hier die Struktur verwischt (Sc_8).

Von mehreren Verfassern, namentlich von Kievit und Lindsay (l.c.) sind gleichzeitige Übergänge von zwei oder mehr Elektronen zur Deutung ihrer Resultate herangezogen worden. Obwohl vielleicht in manchen Fällen ein Teil der Sekundärstruktur von dieser Ursache herrührt, dürften doch die in der vorangehenden Arbeit von Hanawalt aufgeführten Gründe dafür sprechen, daß sie im allgemeinen nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Herr Hanawalt und die Herren Coster und Veldkamp gaben mir Gelegenheit, von ihren in den vorangehenden Arbeiten veröffentlichten Resultaten vor der Drucklegung Kenntnis zu nehmen, wofür ich ihnen bestens danken möchte. Herr Groenewold unterstützte mich in freundlicher Weise bei der Berechnung der Absorptionskurven von Fig. 3.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Die Erzeugung intensiver monochromatischer Röntgenstrahlen mit Hilfe technischer Röhren ohne Spektralapparat.

Von **Hans Küstner** in Göttingen.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1931.)

Mit Hilfe einer Differenzmethode läßt sich die charakteristische Sekundärstrahlung der Elemente von der störenden Streustrahlung trennen, die sie unter Einwirkung der erregenden Röntgenstrahlen aussenden. Durch Selektivfilterung gelangt fast nur das $K\,\alpha\alpha'$-Dublett der Elemente zur Wirkung. Auf diese Weise erhält man Strahlungen, die diejenigen der besten Spektralmonochromatoren um etwa das Fünffache an Monochromasie übertreffen, eine erstaunlich große Intensität besitzen, die sich leicht noch auf das Vierzigfache der bisherigen steigern läßt, und einen Wellenlängenbereich von 0,128 bis 2,5 Å umfassen.

Eine Reihe wichtiger Fragen auf dem Gebiet der Röntgenphysik läßt die Herstellung möglichst intensiver und dabei möglichst rein monochromatischer Röntgenstrahlen als wünschenswert erscheinen. Die Schwierigkeit dieser Aufgabe liegt darin, die Forderungen der Intensität und der Monochromasie gleichzeitig zu erfüllen. Die wichtigsten bisher angewandten Methoden sind die folgenden.

1. Bisherige Methoden der Homogenisierung.

1. Filterung. Durch Filterung, meist mit Al oder Cu, wird das kontinuierliche Spektrum einer technischen Röntgenröhre, deren Antikathode im allgemeinen aus W besteht, nach dem kurzwelligen Ende hin zusammengedrückt. Bei Wahl geeigneter Röhrenspannungen und sehr hoher Filterdicken bis zu 10 mm Cu erhält man alsdann Strahlungen, wie sie Vette[1]) anwandte (Fig. 1). Weitere Steigerung der Filterdicken bringt keinen nennenswerten Gewinn an Homogenität mehr, bewirkt aber ziemliche Intensitätsverluste. Man erkennt, daß die einzelnen Strahlungen einander übergreifen. Fig. 1 gibt einen Anhalt dafür, wieweit man mit dieser Methode kommt. Von Monochromasie ist noch keine Rede.

2. Charakteristische Strahlung der Antikathode. a) Ohne Selektivfilter. Die Ausbeute an Intensität der Serienlinien ist bei dieser Methode am größten; sie ist aber auch die unsauberste der mit Linienstrahlung arbeitenden Methoden, da der überlagerte kontinuierliche Hintergrund sehr intensiv ist.

---

[1]) E. Vette, Ann. d. Phys. **5**, 929, 1930.

b) Mit Selektivfilter, das im allgemeinen so gewählt wird, daß seine Absorptionsbandkante zwischen die α- und die β-Linie fällt. Wählt man das Filter so dick, daß von der K-Strahlung weniger als 20% übrigbleiben, so beträgt nach Bouwers[1]) der kontinuierliche Hintergrund 1% der monochromatischen Strahlung. Kulenkampff[2]) hat mit Ionisationsspektrometer das Intensitätsverhältnis $\alpha\alpha'$-Dublett zu

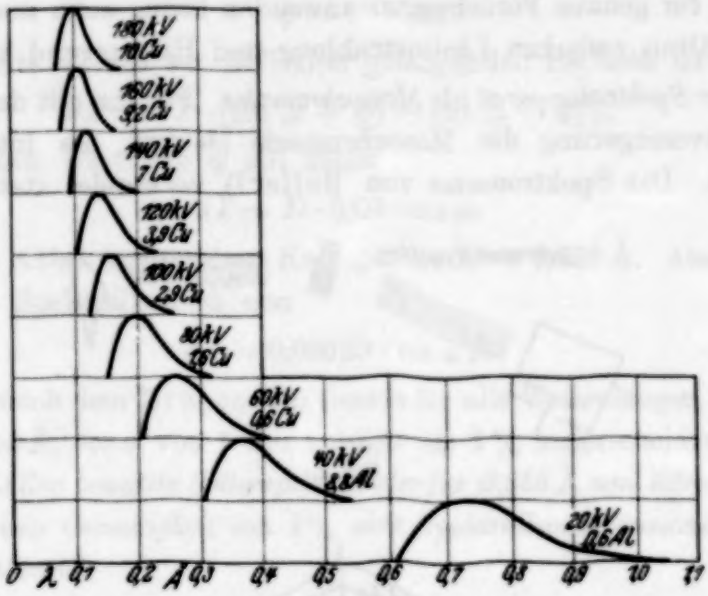


Fig. 1.

kontinuierlichem Hintergrund untersucht. Tabelle 1 zeigt seine Ergebnisse, und zwar in Spalte 4 für eine 10,5 cm lange Luftionisationskammer, in der letzten Spalte bei Umrechnung auf vollständige Absorption. Wie man erkennt, ist in der Hälfte aller untersuchten Fälle der kontinuierliche Hintergrund mehrmals so intensiv wie die Linienstrahlung. Für noch

Tabelle 1.

Antikathode	Filter	kV	Linien : Hintergrund	
			Beobachtet für 10,5 cm Luft	Berechnet für vollst. Absorption
Ag	Pd-Blech	37,5	0,37	0,46
Mo	ZrO_2-Pulver	26,5	0,35	0,54
Fe	MnO_2-Pulver	19,0	3,10	1,10
Pt (L) . . .	Zn-Pulver	23,4	0,55	0,27
Cu	Ni-Blech	18,0	1,56	1,54
Fe	Fe-Blech + MnO_2-Pulver	13,0	2,49	1,70

[1]) A. Bouwers, Dissertation Utrecht 1924.
[2]) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **79**, 97, 1926.

kurzwelligere Serienlinien muß das Verhältnis noch ungünstiger werden, da zu ihrer Anregung höhere Spannungen erforderlich sind, mit deren Anstieg der kontinuierliche Hintergrund immer stärker hervortritt. Die Ergebnisse von Kulenkampff lassen darauf schließen, wie ungünstig die Verhältnisse ohne Anwendung eines Selektivfilters liegen müssen. Seine Untersuchungen haben aber auch gezeigt, daß man die Methode sehr wohl für genaue Forschungen anwenden kann, wenn man das Intensitätsverhältnis zwischen Linienstrahlung und Hintergrund kennt.

3. Der Spektralapparat als Monochromator. Für ihn gilt der Grundsatz, daß Spaltverengerung die Monochromasie steigert, die Intensität aber herabsetzt. Das Spektrometer von Soller[1]) verwendet statt der Spalte

Fig. 2.

Fig. 3.

vor und hinter dem Kristall Kollimatoren, die aus parallelen, dünnwandigen Bleiblechen bestehen (Fig. 2). Dadurch wird der ganze Brennfleck ausgenutzt. Nach Allen[2]), der seine Bestimmung der Schwächungskoeffizienten mit dem Sollerspektrometer ausführte, war die Ausbeute an monochromatischer Strahlung mit diesem zehnmal so groß wie bei anderen Spektrometern. Allen verwandte Kollimatoren von je 8 cm Länge. Die Abstände der Bleilamellen betrugen 0,2 mm. Hieraus läßt sich berechnen, welchen Wellenlängenbereich die Bande umfaßt, die Allens Sollerspektrometer lieferte (Fig. 3). Ein zu den Bleilamellen paralleler Strahl der Wellenlänge λ wird in erster Ordnung nach dem Braggschen Gesetz

$$\lambda = 2\,D \cdot \sin\alpha$$

[1]) W. Soller, Phys. Rev. **24**, 158, 1924.
[2]) S. J. M. Allen, ebenda **27**, 266, 1926.

unter dem Winkel α reflektiert. Für diejenigen Strahlen aber, die den Raum zwischen den Bleilamellen diagonal durchsetzen, geht der Winkel in $\alpha \pm \varphi$ über, wobei im vorliegenden Falle

$$\text{tang}\,\varphi = \frac{0{,}2}{80} = 0{,}0025 \sim \sin\varphi,$$

also

$$\varphi = 0^{0}\,8'\,35''$$

ist. Die Breite $d\lambda$ des zur Reflexion gelangenden Bereichs ist also

$$d\lambda = 2\,D \cdot [\sin(\alpha + \varphi) - \sin(\alpha - \varphi)];$$

für den kleinen Wert von φ gilt daher

$$d\lambda \sim D \cdot 0{,}01 \cdot \cos\alpha.$$

Für den von Allen verwandten Kalkspat ist $D = 3{,}029$ Å. Also benutzte Allen einen Spektralbereich von

$$d\lambda = 0{,}03029 \cdot \cos\alpha \text{ Å}.$$

Da sich nun nach dem Braggschen Gesetz für alle Wellenlängen, die kürzer sind als 0,855 Å, $\cos\alpha$ von 1 um weniger als 1% unterscheidet, so folgt, *daß das von Allen benutzte Sollerspektrometer für 0,855 Å und kürzere Wellenlängen mit einer Genauigkeit von 1% eine Spektralbande aussonderte, deren Wellenlängenbereich*

$$d\lambda = 0{,}0303 \text{ Å}$$

umfaßte. Die Intensität verteilt sich über diesen Bereich, wie Richtmyer[1]) zeigen konnte, in Gestalt eines gleichschenkligen Dreiecks: das Intensitätsmaximum liegt in der Mitte und der Abfall vollzieht sich beiderseits linear.

Immerhin zeigt die Berechnung, daß auch der Spektralapparat, wenn er als Monochromator dienen und brauchbare Intensitäten liefern soll, noch einen Wellenlängenbereich von etwa $^{3}/_{100}$ Å Breite liefert.

4. Die Differenzmethode von Ross. Ross[2]) gleicht mit Hilfe des Spektrometers die Dicke zweier Filter von benachbarter Atomnummer durch Schrägstellung so gegeneinander ab, daß sie alle Wellenlängen um denselben Betrag schwächen, ausgenommen den zwischen ihren Absorptionsbandkanten liegenden Bereich. Hierauf wird der Spektralapparat entfernt. Mißt man dann in einer Ionisationskammer das von einer Röhre ausgehende kontinuierliche Spektrum unter abwechselnder Einschaltung beider Filter, und bildet man die Differenz beider Messungen, so erhält

[1]) F. K. Richtmyer, Phys. Rev. **26**, 724, 1925.

[2]) P. A. Ross, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 433, 1928; Phys. Rev. **28**, 425, 1926.

man die Intensität des zwischen den beiden Bandkanten liegenden Spektralbereichs (Fig. 4). Seine Breite mißt für Ag–Cd 0,023 Å, für Ta–W 0,006 Å. Die Monochromasie scheint demnach, wenigstens für kürzere Wellenlängen, die mit dem Spektralapparat als Monochromator erreichbare zu übertreffen; die Intensität kann nach Ross etwa tausendmal so groß sein wie bei einem Spektrometer, das etwa dieselben Spaltweiten besitzt wie das oben besprochene Sollerspektrometer.

Als Nachteile des Verfahrens wären indessen aufzuführen: erstens kann es zur Abgleichung der Filter nicht auf den Spektralapparat verzichten. Zweitens ist die Intensität, mit der man arbeiten will, die kleine Differenz zweier großer Zahlen: in Fig. 4 beträgt der Flächeninhalt zwischen den Bandkanten nur etwa 8% des bei Silberfilterung beobachteten Flächeninhalts. Hieraus folgt, daß drittens schon kleine Unterschiede im Absorptionsverlauf beider Filter einen kontinuierlichen Hintergrund übriglassen, der ins Gewicht fällt; und viertens ist nach Ross' Angaben aus diesem Grunde erforderlich, daß zwei als Filter dienende Verbindungen hinsichtlich ihrer Komponenten gleichartig seien.

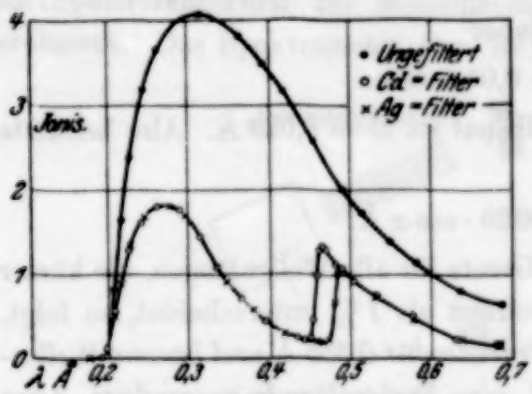


Fig. 4.

5. Die charakteristische Sekundärstrahlung der Elemente wurde bereits 1910 von Sadler[1]) als monochromatische Strahlung verwendet. Der Nachteil dieser Methode ist der, daß sich der Linienstrahlung des Sekundärstrahlers die an ihm gestreute Strahlung der Röntgenröhre überlagert, die, wie gezeigt werden wird, ebenso intensiv sein kann wie die Linienstrahlung, auf die es ankommt. Da zwecks intensiver Anregung der Sekundärstrahlung die Kilovoltzahl an der Röhre mit der Atomnummer des Sekundärstrahlers gesteigert werden muß, so tritt der gestreute Hintergrund um so mehr hervor, je schwereratomig der Sekundärstrahler ist. Aus diesem Grunde hat Sadler auch nur die Elemente bis zur Atomnummer 50 (Sn) benutzt.

II. Die Methode des Verfassers.

Diese verwendet ebenfalls die charakteristische Sekundärstrahlung der Elemente; sie bestimmt aber die Intensität des gestreuten Hinter-

[1]) C. A. Sadler, Phil. Mag. **19**, 337, 1910.

grundes. Durch Differenzbildung erhält man die Intensität der reinen monochromatischen Strahlung.

Von der Antikathode R (Fig. 5) falle die erregende Röntgenstrahlung auf den Sekundärstrahler S. Die von ihm ausgehende Sekundärstrahlung werde in der Ionisationskammer J gemessen. Bei A und B können Filter eingeschaltet werden.

Die Wellenlängen der als Sekundärstrahler S dienenden Elemente sind bekannt. Am zweckmäßigsten bedient man sich der K-Serie. Die an spektral zerlegter Röntgenstrahlung durchgeführten Messungen der Massenschwächungskoeffizienten, z. B. diejenigen von Allen[1]), erlauben leicht, die Dicke eines Filters aus Al oder Cu so zu wählen, daß es die Intensität der K-Strahlung von S auf einen kleinen Bruchteil, z. B. auf 1% herabdrückt. Bringt man ein solches Filter in die Stellung A (Fig. 5), so wird das kontinuierliche Spektrum der Röhre R, das Fig. 6a in Kurve I zeigt, auf den Kurvenzug II zusammengedrückt. Derjenige in Fig. 6a schraffierte Anteil des letzteren, welcher kurzwelliger ist als die K-Absorptionsbandkante des Strahlers S, trägt zur Erregung seiner charakteristischen K-Strahlung bei, deren Linien in Fig. 6b dargestellt sind. Die Intensität dieser Linienstrahlung fällt in die Ionisationskammer J. Überlagert wird die Linienstrahlung indessen durch den gestreuten Anteil III des gefilterten kontinuierlichen Spektrums II. Linienstrahlung und kontinuierlicher Hintergrund gelangen also gemeinsam zur Messung. Bringt man nun das bisher bei A befindliche Filter in die Stellung B und wiederholt man die Messung, so wird die Linienstrahlung von S zwar intensiver angeregt; denn jetzt fällt nicht mehr die gefilterte Strahlung II, sondern die ungefilterte Strahlung I auf den Sekundärstrahler S. Da das Filter aber so bemessen wurde, daß es die Intensität der Linienstrahlung auf 1% schwächt, so werden trotz stärkerer Erregung derselben bei Filterstellung B nur einige Prozent derjenigen Linienintensität in die Kammer J fallen, die sie bei Filterstellung A trafen (Fig. 6c). Demgegenüber wird, *und das ist das Wesentliche des Verfahrens*, bei Filterstellung A und B genau derselbe kontinuierliche

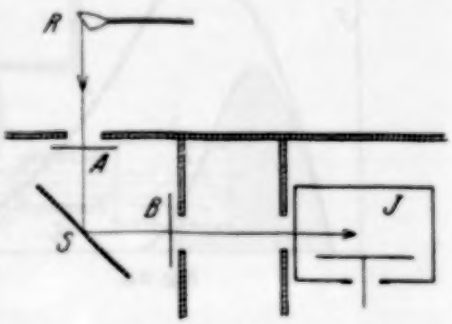


Fig. 5.

[1]) S. J. M. Allen, Phys. Rev. **27**, 266, 1926; F. K. Richtmyer, ebenda **26**, 724, 1925.

Hintergrund in die Kammer gelangen. Fassen wir eine *beliebige* Wellenlänge λ der ungefilterten Strahlung I ins Auge. Ihre Intensität sei I_0. Das benutzte Filter habe die Dicke d und für λ den Schwächungskoeffizienten μ. Bei Filterstellung A trifft dann die Intensität $I_0 \cdot e^{-\mu d}$ auf den Strahler S. Von ihr werde der Bruchteil s gestreut; dann gelangt von der Intensität I_0 der Wellenlänge λ der Betrag $I_0 \cdot e^{-\mu d} \cdot s$ in die Ionisationskammer. Wird das Filter in Stellung B gebracht, so wird am Sekundärstrahler S die Intensität $I_0 \cdot s$ gestreut; nach Durchgang durch das Filter

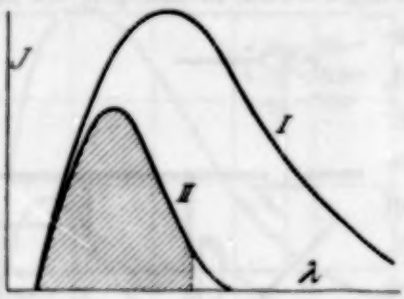


Fig. 6a.

Fig. 6b.

Fig. 6c.

bei B ist ihre Intensität auf den Betrag $I_0 \cdot s \cdot e^{-\mu d}$ gesunken, und das ist derselbe Betrag wie bei Filterstellung A. Da diese Überlegung für jede beliebige Wellenlänge des kontinuierlichen Hintergrundes zutrifft, so trifft sie auch für den gesamten Hintergrund zu. Dieser ist deshalb in Fig. 6b und 6c gleich gezeichnet. *Bildet man also die Differenz der Meßergebnisse für die beiden Filterstellungen A und B, so stellt diese die Intensität reiner Linienstrahlung des Strahlers S dar*, und zwar die Intensitätsdifferenz der Linienteile von Fig. 6b und 6c.

Diese Überlegungen gelten auch für eine etwaige Linienstrahlung der Antikathode (z. B. die W-*K*-Serie). Auch ihre Intensität verschwindet bei der Differenzbildung. Ebensowenig wird das Ergebnis beeinflußt, wenn man an beliebiger Stelle des Strahlenganges ein Filter fest einschaltet.

Bei der vorstehenden Betrachtung wurde nicht berücksichtigt, daß beim Streuvorgang eine Zunahme der Wellenlänge eintritt. Es wird aber später gezeigt werden, daß der Einfluß des Comptoneffektes so gering ist, daß er nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Voraussetzung für richtige Messung der Intensitätsdifferenz ist, daß bei beiden Filterstellungen A und B genau dieselbe Röntgenenergie auf die Anordnung fällt. Um dies zu gewährleisten, wurde bei allen Untersuchungen die in Fig. 7 dargestellte Doppelanordnung benutzt. Durch eine Bleifallklappe *Pb* erhielten die beiden von demselben Fokus F ausgehenden Strahlen-

bündel stets gleichzeitig und gleich lange Zutritt zu den Sekundärstrahlern S_1 und S_2. Wählt man als solche Elemente gleicher oder möglichst dicht benachbarter Atomnummern und läßt man bei C fest dasselbe Filter wie bei A und B, so heben sich Netzschwankungseinflüsse weitgehend weg. Hebt man dann die Bleifallklappe Pb in jedem Falle gerade so lange, daß das mit der Ionisationskammer J_2 verbundene Vergleichselektrometer stets denselben Skalenbereich durchläuft, und beobachtet man stets abwechselnd bei den Filterstellungen A und B, so liefert das mit der Ioni-

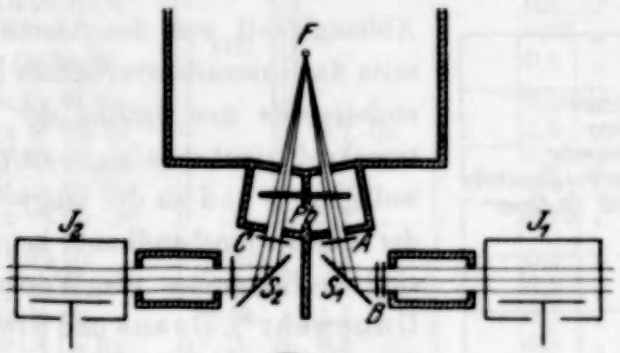


Fig. 7.

sationskammer J_1 verbundene Meßelektrometer zwei Reihen, deren Einzelwerte innerhalb jeder Reihe vorzüglich übereinstimmen, so daß sich die Intensitätsdifferenz als Mittelwert leicht mit einer Genauigkeit von einigen Promille ergibt.

III. Die Isolierung des $\alpha\alpha'$-Dubletts.

Läßt man alle Linien der K-Serie zur Wirkung kommen, so hat man bei dem schwerstatomigen U mit einer spektralen Ausdehnung von etwa 0,023 Å zu rechnen, während diese bei dem leichtatomigen Mg etwa 0,34 Å beträgt. Die spektrale Breite nimmt also mit steigender Wellenlänge der Sekundärstrahlung zu. Unterdrückt man demgegenüber die β- und γ-Linie, so daß nur das $\alpha\alpha'$-Dublett zur Wirkung gelangt, so hat man bei der kurzwelligen Uranstrahlung eine spektrale Breite von nur 0,005 Å, und je leichtatomiger der Strahler und je langwelliger seine K-Strahlung ist, desto schmäler wird der Dublettabstand. Diese günstigen Bedingungen lassen sich leicht durch Anwendung solcher Filter erreichen, deren K-Absorptionsbandkante zwischen die α- und die β-Linie des charakteristischen Strahlers fallen. Tabelle 2 gibt an, welche Filter für die verschiedenen Strahler brauchbar sind. Für die Filterung jedes Schweratomstrahlers stehen im allgemeinen vier Elemente als Filter zur Verfügung; mit sinkender Atomnummer des Strahlers nimmt ihre Zahl aber ab; für

Kr (36) und leichteratomige Strahler kommt nur noch je ein Filter in Frage. Aber auch das gilt nur bis V (23) einschließlich: für noch leichteratomige Elemente findet sich überhaupt kein Filter, dessen Bandkante zwischen die α- und die β-Linie fiele. *Die Möglichkeit, durch das $\alpha\alpha'$-Dublett reine monochromatische Strahlung von höchstens 0,005 Å Breite zu erzeugen, erstreckt sich also von etwa 0,128 Å (U) bis zu 2,50 Å (V).*

Will man die Intensität der $\beta+\gamma$-Gruppe auf einen bestimmten Prozentsatz derjenigen des $\alpha\alpha'$-Dubletts herabdrücken, so muß man, in Abhängigkeit von der Atomnummer, einerseits das Intensitätsverhältnis $(\alpha+\alpha'):(\beta+\gamma)$, andererseits den Sprung der Massenabsorptionskoeffizienten $(\mu/\varrho)_k - (\mu/\varrho)_l$ an der kurzwelligen (k) und an der langwelligen (l) Seite der Absorptionsbandkante kennen. In Fig. 8 sind die Ergebnisse von Wooten[1]), Owen[2]), Unnewehr[3]), Duane und Stenström[4]) und Heinz Theodor Meyer[5]) für $(\alpha+\alpha'):(\beta+\gamma)$ zusammengestellt. Die Punkte streuen ziemlich stark; immerhin kann man aus ihnen einen hinreichenden Anhalt gewinnen. Bessere Übereinstimmung zeigen die Ergebnisse von Richtmyer[6]), Allen[7]), Glocker und Frohnmayer[8]) und Jönsson[9]) für $(\mu/\varrho)_k - (\mu/\varrho)_l$, die in Fig. 9 zusammengestellt sind. An Hand dieses Materials läßt sich mit einiger Näherung berechnen, wie groß die über der Flächeneinheit stehende Masse m des Filters sein muß, damit die Intensität der $\beta+\gamma$-Gruppe auf 10 bzw. 1% der Intensität des $\alpha\alpha'$-Dubletts herabgedrückt wird. Die Ergebnisse zeigen die Fig. 10 und 11. In Ergänzung hierzu zeigt Fig. 12, auf welchen Bruchteil seiner ursprünglichen Intensität das $\alpha\alpha'$-Dublett durch diese Selektivfilterung heruntersinkt. Bei leichtatomigen

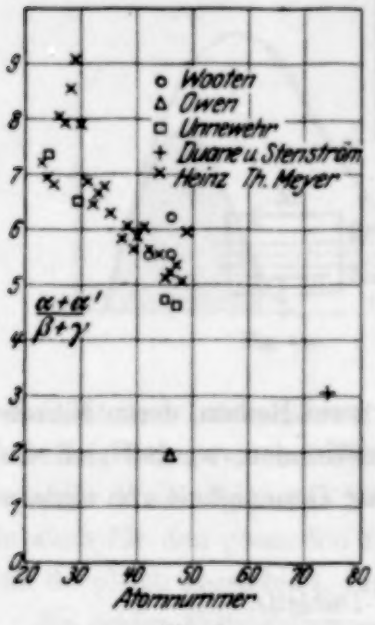


Fig. 8.

[1]) B. Wooten, Phys. Rev. **13**, 71, 1919.
[2]) E. A. Owen, Proc. Roy. Soc. London (A) **94**, 339, 1918.
[3]) E. Unnewehr, Phys. Rev. **22**, 529, 1923.
[4]) W. Duane u. W. Stenström, Proc. Nat. Acad. Amer. **6**, 477, 1920.
[5]) H. T. Meyer, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **7**, 108, 1929.
[6]) F. K. Richtmyer, Phys. Rev. **30**, 755, 1927.
[7]) S. J. M. Allen, ebenda **28**, 907, 1926.
[8]) R. Glocker u. W. Frohnmayer, Ann. d. Phys. **76**, 369, 1925.
[9]) E. Jönssen, Dissertation Upsala 1928; Nature **120**, 695, 1927.

Tabelle 2.

Strahler	Filter zur Unterdrückung von $\beta\gamma$, fest bei B mm	kV	Filter bei A und B mm	Filter zur Unterdrückung der L-Serie auf 1%, fest bei B mm	$\lambda\,\alpha\,\alpha'$ Å
U 92	**Th**			0,05 Cu	0,1279
Th 90	**Bi** (α'?)			0,05 Cu	0,1355
Bi 83	Tl **Hg Au Pt**			1,0 Al	0,1623
Pb 82	**Hg Au Pt** Ir		4 Cu	0,8 „	0,1668
Tl 81	**Au Pt** Ir Os			0,7 „	0,1715
Hg 80	**Pt** Ir Os Re	180		0,65 „	0,1765
Au 79	Ir Os Re **W**			0,6 „	0,1813
Pt 78	Os Re **W Ta**			0,55 „	0,1868
Ir 77	Re **W Ta** Hf		3,7 Cu	0,5 „	0,1922
Os 76	**W Ta** Hf Lu		3,4 „	0,5 „	0,1986
W 74	Hf Lu Yb Tu?		2,9 „	0,4 „	0,2103
Ta 73	Lu Yb Tu Er?		2,7 „	0,35 „	0,2162
Hf 72	Yb Tu Hf	170	2,5 „	0,3 „	0,2233
Er 68	Dy Tb Gd	160	1,8 „	0,2 „	0,2535
Sm 62	Nd Pr Ce	140	1,1 „	0,1 „	0,3099
Nd 60	Pr Ce La Ba	130	0,9 „	0,1 „	0,3328
Pr 59	Ce La Ba		0,8 „	0,1 „	0,3450
Ce 58	La **Ba** Cs		0,7 „	0,1 „	0,3580
La 57	**Ba** Cs X		0,6 „	0,07 „	0,3716
Ba 56	Cs X **J**		0,6 „	0,06 „	0,3860
Cs 55	X **J Te**		0,5 „	0,05 „	0,4011
J 53	**Te** Sb **Sn**	120	0,4 „	0,04 „	0,4340
Te 52	Sb **Sn** In		0,4 „	0,04 „	0,4519
Sb 51	**Sn** In Cd		0,3 „	0,04 „	0,4708
Sn 50	In Cd **Ag**		0,3 „	0,03 „	0,4911
Cd 48	**Ag Pd Rh**		0,2 „	0,02 „	0,5354
Ag 47	**Pd Rh**		0,2 „	0,02 „	0,5597
Pd 46	**Rh Ru**		0,2 „	0,02 „	0,5857
Rh 45	**Ru** Ma		0,15 „	0,02 „	0,6135
Ru 44	Ma Mo		0,15 „	0,02 „	0,6433
Mo 42	Nb **Zr**		0,1 „	—	0,7092
Nb 41	**Zr** Y	110	0,1 „	—	0,7460
Zr 40	Y **Sr**		2,5 Al	—	0,7857
Y 39	**Sr Rb**		2,0 „	—	0,8294
Sr 38	**Rb** Kr		2,0 „	—	0,8758
Rb 37	Kr **Br**		1,5 „	—	0,9250
Br 35	**Se**		1,0 „	—	1,0389
Se 34	**As**	100	1,0 „	—	1,1037
As 33	**Ge**		1,0 „	—	1,1747
Zn 30	**Cu**		0,5 „	—	1,4333
Cu 29	**Ni**	90	0,5 „	—	1,5386
Ni 28	**Co**		0,3 „	—	1,6558
Co 27	**Fe**		0,2 „	—	1,7866
Fe 26	**Mn**		0,2 „	—	1,9334
Mn 25	**Cr**	80	0,15 „	—	2,0988
Cr 24	**V**		0,1 „	—	2,2863
V 23	Ti		0,1 „	—	2,4996

Strahlern bis herauf zur Atomnummer 50 verliert das $\alpha\alpha'$-Dublett bei Unterdrückung der $\beta+\gamma$-Gruppe etwa die Hälfte seiner Intensität, während man bei den schweratomigen Strahlern die $\beta+\gamma$-Gruppe nur

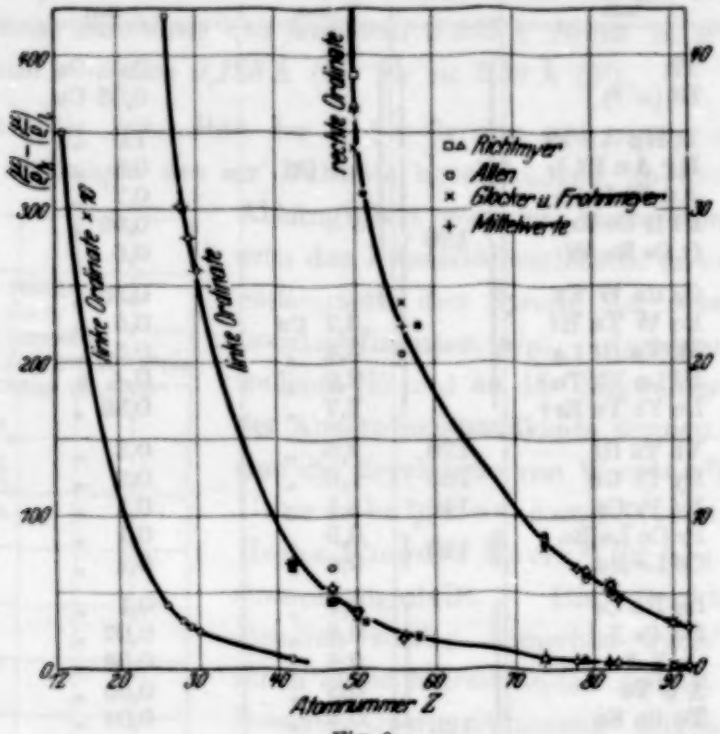


Fig. 9.

auf 10% unterdrücken kann, wenn man nicht mehr als die Hälfte der $\alpha\alpha'$-Intensität verlieren will. Beim U als Strahler sinkt die letztere auf etwa 12%, wenn man die $\beta+\gamma$-Gruppe auf 1% unterdrückt.

IV. Die Sekundärstrahler.

In Tabelle 2 sind diejenigen Elemente zusammengestellt, die man leicht in der erforderlichen Menge und von hohem Reinheitsgrad erhalten kann. Von den seltenen Erden sind nur die handelsüblichen genannt; Elemente oder Verbindungen von allzu hohem Preise (wie z. B. In, Ga) sind, ebenso wie die radioaktiven Elemente und die Edelgase, weggelassen.

Die für die Strahler verwandten Elemente und Verbindungen gibt Tabelle 3. Pb, Au, Pt, Ag, Pd, Cu und Ni wurden als Bleche verwandt; als Sn-Strahler dienten 11 Folien von je 0,01 mm Stärke; Zn wurde aus Stangen zu Blech ausgehämmert. Für die übrigen Elemente gelten die angegebenen Verbindungen[1]).

[1]) Bei der Auswahl der Chemikalien hat mich Herr Dr. Holtz in liebenswürdigster Weise beraten, wofür ihm an dieser Stelle herzlichst gedankt sei!

Es empfiehlt sich, den Strahler nicht dicker zu wählen als unbedingt erforderlich; abgesehen von Ersparnisgründen tritt sonst der gestreute Hintergrund nur unnötig stark hervor. Vorversuche über die erforderliche Dicke wurden an Cu, Sn und Pb durchgeführt. Fig. 13 zeigt das Meßergebnis für Sn. Aus den Kurven aller drei Elemente ergibt sich als Näherung Fig. 14, aus der man entnehmen kann, wieviel Gramm des sekundärstrahlenden Elements auf den Quadratzentimeter des Strahlers entfallen müssen, wenn man Ausbeute von 90 bzw. 100% erhalten will. Bei dem teilweise hohen Preise der Strahler ist es von Bedeutung, daß man nur 10% der erreichbaren Ausbeute verliert, wenn man den Strahler halb so

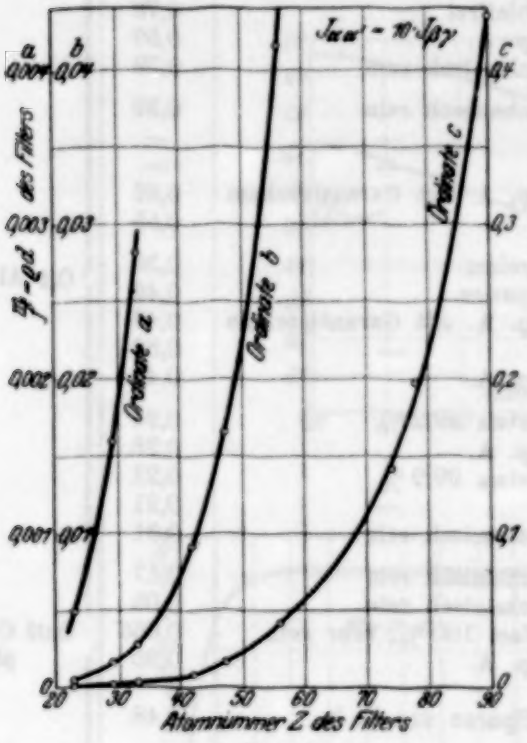


Fig. 10.

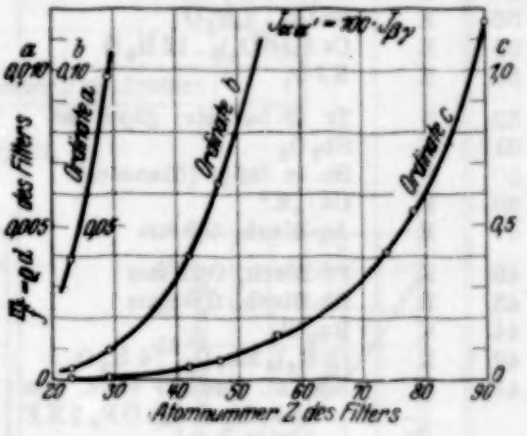


Fig. 11.

dick wählt wie bei 100%iger Ausbeute. Um zu ermitteln, wieviel Gramm der *Verbindung* auf das Quadratzentimeter kommen müssen, hat man den aus Fig. 14 für das Element entnommenen Wert noch mit dem Gewichtsverhältnis zu multiplizieren, in dem die Verbindung zu dem in ihr enthaltenen strahlenden Element steht. Spalte 5 von Tabelle 3 gibt an, welchen Wert von m/f für die angeführte Verbindung der Verfasser benutzt hat. Bei hohem Preise der Strahler war die Ausnutzung keineswegs immer 100%.

Die Strahler wurden in Aluminiumkapseln eingeschlossen, die mit der einfallenden Strahlung einen Winkel von 45° bilden; die beobachtete Sekundärstrahlung verläßt den Strahler ebenfalls unter 45° (Fig. 5 und 7). Aus diesem Grunde hatten die Strahler elliptische Form. Die große Achse der Ellipsen mißt 8 cm, die kleine 6 cm; nur bei teuren Substanzen hatten

Tabelle 3.

Strahler	Lieferant[1]	Verbindung	Reinheitsgrad	m/f in g/qcm der Verbindung	Eintrittsfenster mm
U 92	S	U_3O_8 nigrum	puriss. etwa 99,5—100 %	0,84	0,1 Al
Th 90	S	ThO_2 anhydr.	puriss. etwa 99,5 %	0,79	0,5 Al
Bi 83	K	$BiONO_3 \cdot H_2O$ basisch	p. A.	0,85	
Pb 82	K	Pb-Blech, 1 mm „K"	p. A.	0,57	
Tl 81	S	$TlClO_3$	bleifrei	0,78	
Hg 80	K	HgO „K", gelb gefällt	p. A.	0,59	
Au 79	H	Au-Blech, 0,2 mm	chemisch rein	0,39	
Pt 78	H	Pt-Blech, 0,15 mm	chemisch rein	0,32	
Ir 77	—	—	—	—	
Os 76	—	—	—	—	
W 74	K	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ „K"	p, A. mit Garantieschein	0,82	
Ta 73	K	Ta_2O_5	—	0,55	
Ce 58	K	CeO_2	reinst	0,36	
La 57	S	$La_2(CO_3)_3$	puriss.	0,46	0,1 Al
Ba 56	K	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	p. A. mit Garantieschein	0,48	
Cs 55	K	$CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—	0,52	
J 53	K	KJO_3	p. A.	0,40	
Te 52	S	Te in bacillis; gepulvert	etwa 99,2 %	0,24	
Sb 51	K	Sb_2O_3	p. A.	0,28	
Sn 50	S	Sn in foliis (Stanniol)	etwa 99,9 %	0,22	
Cd 48	K	Cd „K"	—	0,21	
Ag 47	H	Ag-Blech, 0,3 mm	chemisch rein	0,31	
Pd 46	H	Pd-Blech, 0,15 mm	chemisch rein	0,17	
Rh 45	H	Rh-Blech, 0,04 mm	chemisch rein	0,05	
Ru 44	K	Ru_2Cl_6	fast 100 %, sehr rein	0,065	0,03 Cellophan
Mo 42	K	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	p. A.	0,30	
Nb 41	S	Nb-Kal. fluorat; Gem. von NbF_7K_2 u. $NbOF_3 2KF + 2H_2O$	Spuren von Ta?	0,48	
Zr 40	S	$Zr(SO_4)_2$ (oxysulfurat.)	etwa 99 %. Rest Fe und [Kieselsäure	0,44	0,05 Al
Y 39	S	Y phosphoricum (YPO_4 + unbek. H_2O?)	—	0,27	
Sr 38	K	SrO „K"	—	0,16	
Rb 37	K	Rb_2CO_3	99,9 %	0,16	
Br 35	K	KBr „K"	p. A. mit Garantieschein	0,16	
Se 34	S	Se met. pulv. nigr.	etwa 99,5 %. Rest Te	0,11	0,02 Al
As 33	K	As_2O_3	p. A.	0,13	
Zn 30	K	Zn in bacillis; gehämmert	p. A.	0,09	
Cu 29	K	Cu-Blech, 0,1 mm	p. A.	0,09	
Ni 28	S	Ni-Blech, 0,5 mm	etwa 99,5%; etwa 0,1% Co	0,44	
Co 27	S	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	p. A. reinst, Ni-frei	0,40	0,03 Cellophan
Fe 26	S	Klavierdraht 0,57 mm ø	p. A.	—	
Mn 25	K	MnO_2 gekörnt	p. A.	0,11	
Cr 24	K	$K_2Cr_2O_7$	p. A. mit Garantieschein	0,20	
V 23	S	NH_4HVO_3 + ev. Kristallwasser	p. A. reinst	0,16	

[1] S = Dr. Schuchardt, Görlitz; K = Schering-Kahlbaums grüne Apotheke, Berlin; H = Heraeus, Hanau.

die Achsen 6 bzw. 4,5 cm Länge. Die Aluminiumdicke betrug auf der Austrittsseite der Erregerstrahlung stets 0,2 mm; die Eintrittsfenster aus Aluminium hatten für die Elemente As (33) — Rb (37) eine Dicke von 0,02 mm, für die Elemente Sr (38) bis Mo (42) eine solche von 0,05 mm und für Rh (45) bis U (92) eine solche von 0,1 mm. Nur Th besaß beiderseits Fenster aus 0,5 mm Al. Die leichtestatomigen Strahler V (23) — Zn (30) hatten Eintrittsfenster aus 0,03 mm Cellophan. Die Verbindungen selbst

Fig. 12.

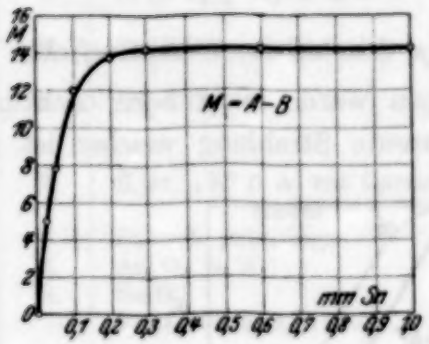


Fig. 13.

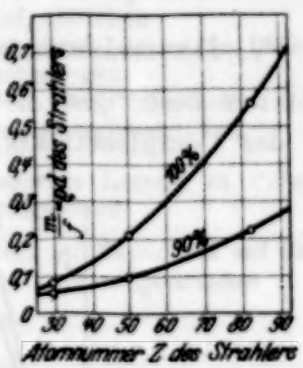


Fig. 14.

wurden im Mörser fein gepulvert, mit Zaponlack oder Schellack dickflüssig angerührt und in eine elliptische Form aus 0,025 mm dickem Cellophan gegossen. Nach Bedecken mit ebensolchem Cellophan wurden die erstarrten Massen in die geschilderten Aluminiumkapseln gebracht, die unter leichter Erwärmung mit Picein luftdicht verschlossen wurden, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern. Für schwereratomige Strahler gelangten auch elliptische Kapseln aus 1 mm dickem Cellophan zur Verwendung, in die die pulverförmige Verbindung eingefüllt wurde.

V. Betriebsbedingungen und Filter.

In Tabelle 2 ist zusammengestellt, welche kV-Werte sich für den Betrieb der Röhre und welche Filter sich zur Auswechslung in den Stellungen *A* und *B* als zweckmäßig erwiesen haben. Steigerung der Spannung über 180 kV und Kupferfilter über 4 mm bringt auch bei den schweratomigen Elementen keinen Gewinn mehr. Arbeitet man ohne Filter zur Unterdrückung der β-γ-Linien, also mit allen Linien der *K*-Serie, so muß man unbedingt in Stellung *B* zur Unterdrückung der *L*-Serie geeignete Filter fest anbringen. Die vorletzte Spalte von Tabelle 2 gibt diejenigen Filter an, die die Intensität der *L*-Serie auf 1% herunterdrücken. Verdopplung der Filterdicke bedingt nur geringen Intensitätsverlust, aber Herabsinken der *L*-Intensität auf $0{,}1\,^0/_{00}$. In der letzten Spalte gibt Tabelle 2 die effektiven Wellenlängen des *K* $\alpha\alpha'$-Dubletts; da sich die Linienintensitäten $\alpha : \alpha'$ theoretisch wie 2 : 1 verhalten, so wurden die mitgeteilten Wellenlängen für $^1/_3$ des Dublettabstandes nach der intensiveren α-Linie zu berechnet.

Von den Filtern zur Unterdrückung der β-γ-Linien hat der Verfasser bisher die in Tabelle 2 dick gedruckten benutzt. Über ihre Herstellung gibt Tabelle 4 Auskunft.

VI. Der verschwindend geringe Einfluß des Comptoneffekts.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde nicht berücksichtigt, daß infolge des Comptoneffekts die gestreute Strahlung weicher ist als die

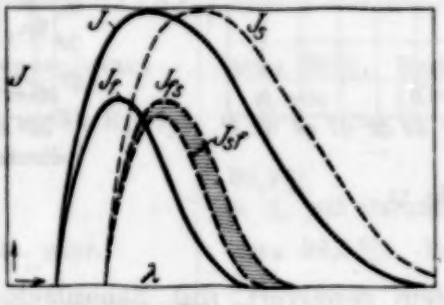


Fig. 15.

Primärstrahlung. Es wäre nun denkbar, daß sich der Comptoneffekt folgendermaßen auswirkt. Das auf den Sekundärstrahler auffallende Spektrum werde durch Kurve *J* in Fig. 15 wiedergegeben. Diese geht durch die Filterung bei *A* in die Kurve J_f über. Sehen wir zur Vereinfachung der Betrachtung davon ab, daß die gestreute Strahlung geringere Intensität besitzt als die auffallende, und nehmen wir an, daß alle gestreuten Wellen

Tabelle 4.

Filter	Lieferant[1])	Verbindung	Herstellungsweise
Th	S	ThH_2 anhydr. puriss.	Pulver in Cellonkapsel
Bi	K	$BiONO_3 \cdot H_2O$ basisch p. A.	Pulver in Cellonkapsel, sowie
Bi	K	$BiONO_3 \cdot H_2O$ basisch p. A.	Zaponlackpastille in Cellonkapsel
Hg	K	HgO, „K" gelb gefällt p. A.	Pulver in Cellonkapsel
Au	H	Au-Blech, chemisch rein	Blech
Pt	H	Pt-Blech, chemisch rein	Blech
W	S & H	Blech	Blech
W	K	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, „K" p. A. mit Garantieschein	Pulver in Cellonkapsel
Ta	S & H	Blech	Blech
Ba	K	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$, p. A. m. Garant.	Pulver in Cellonkapsel
J	K	KJO_3 p. A.	Pulver in Cellonkapsel
Te	S	Te in bacillis	In feinstes Schmirgelpapier verrieben und mit Schellack fixiert
Sn	S	Sn in foliis; 0,01 mm	Folien
Ag	H	Ag-Blech, chemisch rein	Blech
Pd	H	Pd-Blech, chemisch rein	Blech
Rh	H	Rh-Blech, chemisch rein	Blech
Ru	K	Ru_2Cl_6, sehr rein	Wässerige Lösung in Löschpapier aufgesogen
Zr	S	$Zr(SO_4)_2$ oxysulfurat.	Pulver mit Zaponlack auf Cellophan aufgestrichen
Sr	S	$Sr(NO_3)_2$ puriss.	Wässerige Lösung in Fließpapier aufgesogen
Rb	K	Rb_2CO_3	Pulver mit Schellack auf Filterpapier aufgestrichen
Br	K	KBr, „K" p. A. mit Garantieschein	Wässerige Lösung in Filterpapier aufgesogen
Se	S	Se met. pulv. nigr.	Pulver mit Zaponlack auf Cenophan aufgestrichen
As	K	As_2O_3 p. A.	
Ge	K	GeO_2	
Cu		Folie, etwa 0,011 mm	Folie
Ni	H	Folie, etwa 0,01 mm	Folie
Co	S	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, p. A. reinst, Ni-frei	Alkoholische Lösung in Filterpapier aufgesogen
Fe	K	$FeFO_4 + 7H_2O$	Wässerige Lösung in Löschpapier aufgesogen
Fe	K	$Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Mohrsches Salz) p. A.	
Mn	K	$MnSO_4 + 5H_2O$ p. A.	
Cr	K	$K_2Cr_2O_7$, p. A. mit Garantieschein	Wässerige Lösung in Löschpapier aufgesogen
V	S	NH_4HVO_3	In Tiegel geglüht; wässerige Lösung des Rückstandes in Löschpapier aufgesogen

[1]) S = Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz; K = Kahlbaum-Scherings grüne Apotheke, Berlin; H = Heraeus, Hanau. S & H: das Ta- und W-Blech wurden freundlichst von Siemens & Halske gestiftet.

längen durch den Comptoneffekt um denselben Betrag von 0,024 Å vergrößert seien, so geht vom Sekundärstrahler die der Kurve J_{fs} entsprechende Strahlung aus, wenn bei A gefiltert wird. Wird demgegenüber bei B gefiltert, so wird, wenn wir wieder vom Intensitätsverlust bei der Streuung absehen und allein die Wellenlängenänderung berücksichtigen, vom Sekundärstrahler die der Kurve J_s entsprechende Strahlung auf das Filter bei B fallen. Da nun die Strahlung J_s weicher ist als die Strahlung J, so wird sie durch das Filter bei B stärker geschwächt werden als durch dasselbe Filter in Stellung A, und es ergibt sich die Intensitätsverteilung gemäß Kurve J_{sf}. Ihr Flächeninhalt ist kleiner als derjenige von J_{fs}. Es wäre also denkbar, daß bei der Filterstellung B ein Hintergrund geringerer Intensität bestünde als bei Filterstellung A, wodurch bei Bildung der Differenz $A-B$ außer der monochromatischen Strahlung unbemerkt noch ein Rest von kontinuierlichem Hintergrund übrigbliebe, der in Fig. 15 durch den schraffierten Flächeninhalt gekennzeichnet ist.

Daß dieser Effekt für leichtatomige Substanzen wie C oder Al, deren charakteristische Strahlung bereits auf dem Wege bis zur Ionisationskammer durch die Luft völlig absorbiert wird, tatsächlich eintreten kann, lehren die Ergebnisse der Tabelle 5, die bei den ungewöhnlichen Erregungsbedingungen von 180 kV und 4 mm Cu bei A und B gewonnen wurden. Der Effekt steigt mit der Dicke des Strahlers an. Hieraus erhellt die Wichtigkeit, den Strahler entsprechend den Ausführungen unter IV. nicht dicker zu wählen als nötig.

Tabelle 5.

Kohle		Aluminium	
mm C	$A:B$	mm Al	$A:B$
1	1,10	1	1,39
5	1,51	2	1,58
10	1,71	5	1,75
20	1,88		

Von größter Wichtigkeit für die hier beschriebene Methode ist die Frage, ob sich der Comptoneffekt bei den angewandten Strahlern störend auswirkt. Zu ihrer Prüfung wurden bei B Filter aus Al oder Cu von so bemessener Dicke fest aufgestellt, daß sie die K-Strahlung des Sekundärstrahlers auf einen nicht mehr nachweisbaren Bruchteil herunterdrückten. Die Versuche wurden an verschiedenen Elementen und Verbindungen als Strahler bei denjenigen Spannungen und Filtern in Stellung A und B ausgeführt, die Tabelle 2 vorschreibt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6

Tabelle 6.

Strahler	kV	Bei A und B	Bei B fest	Hintergrundsdifferenz / Reine monochr. Strahlung ‰
Metallstrahler				
Cu (29)	100	0,3 mm Al	0,3 mm Al	17,5
			0,6 mm Al	0,3
Ag (47)	120	0,2 mm Cu	0,2 mm Cu	28,0
			0,4 mm Cu	4,9
			0,6 mm Cu	0,0
Pb (82)	180	4 mm Cu	5,3 mm Cu	90
			10,3 mm Cu	3,7
Bi (83)	180	4 mm Cu	5,0 mm Cu	133
			11,0 mm Cu	6
Verbindungen als Strahler				
V (23) in Form von NH_4HVO_3 . . .	80	0,1 mm Al	0,3 mm Al	< 1
As (33) in Form von As_2O_3	100	1 mm Al	1 mm Al	9,4
			2 mm Al	0,0
J (53) in Form von KJO_3	120	0,4 mm Cu	0,4 mm Cu	29
			0,8 mm Cu	1,1
Bi (83) in Form von $BiONO_3 \cdot H_2O$.	180	4 mm Cu	11 mm Cu	6

zusammengestellt und geben die Intensitätsunterschiede $A - B$ in Promille der reinen monochromatischen Strahlung. Sie lehren, daß der Intensitätsunterschied der Reststrahlung bei Filterstellung A und B um so kleiner wird, je vollkommener die charakteristische K-Strahlung des Filters unterdrückt wird: bei hinreichender Ausschaltung derselben ergeben sich Differenzen des kontinuierlichen Hintergrundes bei A und B, die an der Nachweisbarkeitsgrenze liegen und ohne jede praktische Bedeutung sind.

In der Bewertung der Ergebnisse muß indessen hinsichtlich leicht- und schweratomiger Strahler ein Unterschied gemacht werden: zur Unterdrückung der K-Strahlung genügt für erstere eine so schwache Zusatzfilterung bei B, daß durch sie der kontinuierliche Hintergrund nicht nennenswert beeinflußt wird, während 5 oder 10 mm Cu, die als Zusatzfilter bei B für die schweratomigen Strahler nötig sind, die Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Hintergrundes wesentlich verändern. Es wäre also noch zu prüfen, ob sich unser Ergebnis für schweratomige Strahler hierdurch ändert.

Auf Grund der Schwächungskoeffizienten von Allen (l. c.) läßt sich leicht berechnen, welche Veränderung die Intensitätsverteilung des konti-

nuierlichen Spektrums durch die Filterung bei A und B bzw. durch das feste Zusatzfilter bei B erfährt. Für die hier verwandte starke Filterung ist es dabei, wie Vette[1]) zeigen konnte, ziemlich gleichgültig, welche Annahme man über die Intensitätsverteilung macht. Legt man ihr den Verlauf der Fig. 16a zugrunde und nimmt man an, daß alle Wellenlängen beim Streuvorgang um 0,024 Å größer werden, so berechnet sich für 180 kV und 4 mm Cu bei A das in Fig. 16b dargestellte Spektrum A, für 4 mm Cu bei B das Spektrum B. Bringt man außerdem bei B noch 8 mm Cu fest an, so ergeben sich für 4 mm Cu bei A bzw. B die Spektren A bzw. B der Fig. 16c. Es verhalten sich nun die Flächeninhalte von A und B in Fig. 16b,

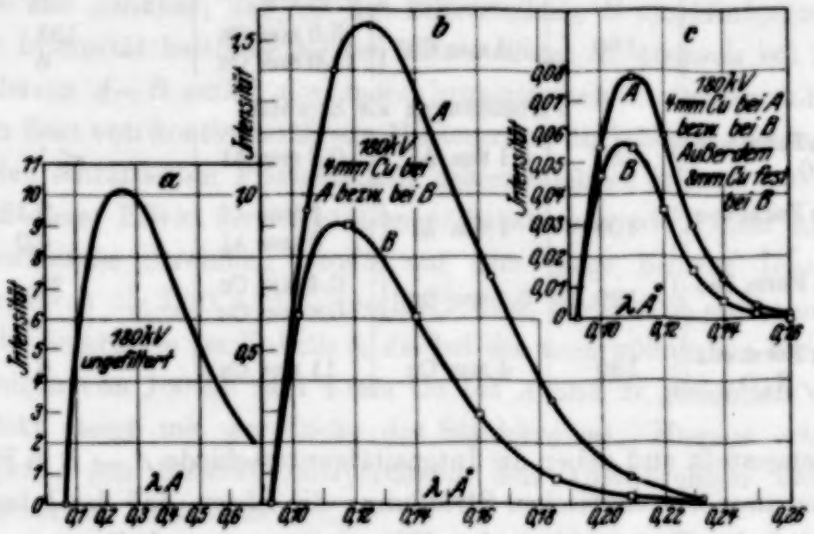


Fig. 16.

also ohne die 8 mm Cu-Zusatzfilter, wie 2,0 : 1, aber in Fig. 16c, also mit 8 mm Cu-Zusatzfilter, wie 1,5 : 1. Das besagt, daß der beobachtete Effekt nur $^3/_4$ desjenigen wäre, der ohne die 8 mm Cu-Zusatzfilter äußerstenfalls auftreten könnte. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die vorstehende Rechnung ein zu ungünstiges Ergebnis liefern muß. Denn es wurde vorausgesetzt, daß für alle Wellenlängen die volle Zunahme von 0,024 Å eintritt. Demgegenüber ist sichergestellt, daß das Intensitätsverhältnis R der verschobenen zur unverschobenen Linie, das hier gleich ∞ gesetzt wurde, um so kleiner ist, je höher die Atomnummer des Streustrahlers ist. Man darf also nicht, wie das in der vorstehenden Rechnung geschah, die volle Intensität jeder Komponente des Spektrums als um 0,024 Å verschoben ansehen, sondern nur einen freilich unbekannten Bruchteil desselben. Die

[1]) E. Vette, Ann. d. Phys. **5**, 929, 1930.

Richtigkeit dieser Auffassung wird auch durch das Ergebnis der Tabelle 6 bestätigt. Denn der Versuch lehrt, daß bei dem schweratomigen Bleistrahler für 10,3 mm Cu-Zusatzfilter die Intensität bei Filterstellung A nur um $3{,}7\,^0/_{00}$ größer ist als bei Filterstellung B, während die Berechnung für $R = \infty$ ergibt, daß die Intensität bei A um $330\,^0/_{00}$ größer sein müßte als bei B. Hieraus folgt, daß R so klein sein muß, *daß unter normalen Bedingungen*, d. h. bei Weglassen der 10 mm Cu-Zusatzfilter bei B, *der Intensitätsunterschied des Hintergrundes bei Filterstellung A und B nicht nennenswert größer sein kann als in Tabelle 6, d. h. er bleibt an der Wahrnehmbarkeitsgrenze von einigen Promille.*

Bei der Wichtigkeit der Frage, ob sich der Hintergrund bei Filterstellung A und B wirklich praktisch weghebt, wurde noch ein anderer Weg zu ihrer Prüfung eingeschlagen. Hierfür war folgende Überlegung maßgebend. Erregt man die charakteristische Sekundärstrahlung desselben schweratomigen Elements einmal bei niedriger Röhrenspannung und dünnem Filter bei A und B, ein anderes Mal bei hoher Röhrenspannung und dicker Filterung bei A und B, so wird, falls sich der Hintergrund bei Bildung der Differenz $A-B$ exakt weghebt, unabhängig von den Betriebsbedingungen die reine Serienstrahlung des Sekundärstrahlers übrigbleiben. Bleibt demgegenüber in der Differenz $A-B$ noch ein unbekannter Anteil des kontinuierlichen Hintergrundes über die Serienstrahlung gelagert, so wird die Härte dieses Hintergrundes bei niedriger Röhrenspannung und dünnem Filter bei A und B gering, bei hoher Röhrenspannung und starker Filterung bei A und B aber groß sein. Erregt man nun mit der vom Sekundärstrahler ausgehenden Strahlung bei verschiedenen Betriebsbedingungen einen wellenlängenabhängigen Effekt, wie z. B. die Elektronenemission eines Elements, so werden die Betriebsbedingungen ohne Einfluß auf den beobachteten Effekt sein, wenn der Hintergrund bei Bildung der Differenz $A-B$ verschwindet; tut er dies nicht, so wird sich auch der beobachtete Effekt mit den Betriebsbedingungen ändern.

Die Ergebnisse solcher Versuche zeigt Tabelle 7. Als Sekundärstrahler diente Pb; und zwar waren bei einer Meßreihe bei B nur 2 mm Al zur Unterdrückung der L-Serie befestigt, so daß hier alle K-Serienlinien wirksam waren, während bei der anderen Meßreihe 0,2 mm Au fest bei B standen, so daß das $\alpha\alpha'$-Dublett des Pb fast allein zur Wirkung kam. Als tertiärer Elektronenstrahler konnte eine Bleiplatte an Stelle des Cellophanabschlusses in die Ionisationskammer eingesetzt werden. Wie der Verfasser demnächst zeigen wird, bewirkt die Elektronenemission E des Pb unter Einwirkung der Pb-K-Serie eine Ionisation in der Kammer, die reichlich doppelt so

Tabelle 7.

kV	Bei A bzw. B mm	Bei B fest mm	$\frac{E}{J_0}$	Δ %	Bei B fest mm	$\frac{E}{J_0}$	Δ %
195	4 Cu	2 Al	4,09	+ 0,55	0,2 Au + 2,0 Al	4,02	+ 0,75
180	4 Cu		4,10	+ 0,79		3,94	— 1,25
160	3—4 Cu		4,01	— 1,42		3,93	— 1,50
140	3 Cu		4,11	+ 1,00		4,02	+ 0,75
120	2 Cu		4,03	— 0,94		4,05	+ 1,50
		Mittel:	4,068			3,990	

groß ist wie die Ionisation I_0 bei Cellophanabschluß. Dieser Effekt springt für kurzwelligere Strahlen unmittelbar nach Überschreiten der Pb-Bandkante auf etwa das Doppelte, um dann allmählich wieder abzufallen. Gerade in diesen kritischen Anregungsbereich der verstärkten Elektronenemission des Pb fällt der kontinuierliche, am Sekundärstrahler gestreute Hintergrund; bei Variation der Betriebsbedingungen scheint hier also ein besonders gutes Kriterium zur Prüfung der Fragestellung gegeben zu sein. *Die Versuchsergebnisse der Tabelle 7 lehren, daß der Effekt bei beiden Reihen trotz der starken Variation der Betriebsbedingungen innerhalb $\pm 1{,}5\%$ konstant ist.*

Auch dieser Befund spricht dafür, daß bei Bildung der Differenz $A-B$ kein Restbetrag des kontinuierlichen Hintergrundes übrigbleibt.

VII. Die Leistungsfähigkeit der Methode.

Wie schon oben unter III. gezeigt wurde, erlaubt die Methode, mit ein und derselben Versuchsanordnung einen Wellenlängenbereich von 0,128 bis 2,50 Å zu erfassen. Das ist zweifellos ein Vorzug vor dem Spektralapparat. Soll er als Monochrometer dienen, so bedarf man für einen so weiten Wellenlängenbereich verschiedener Typen sowohl von Spektralapparaten als auch von Röntgenröhren, ein Umstand, der die Meßgenauigkeit stets ungünstig beeinflußt.

Hinsichtlich der Monochromasie scheint die hier beschriebene Methode dem Spektralmonochromator überlegen zu sein. Wie schon unter III. erwähnt wurde, hat das $\alpha\alpha'$-Dublett, mit dem gearbeitet wird, höchstens 0,005 Å Abstand, während beispielsweise das von Allen (l. c.) benutzte Sollerspektrometer Banden von 0,03 Å Breite aus dem kontinuierlichen Spektrum ausblendet, also mit sechsmal so inhomogener Strahlung arbeitet wie die hier beschriebene Methode.

Ein großer Vorzug der Methode ist es, daß die durch Bildung der Differenz $A-B$ gewonnene monochromatische Strahlung im allgemeinen

ein Vielfaches des kontinuierlichen Hintergrundes B ist. Genaue Zahlenangaben über das Verhältnis $(A - B) : B$ lassen sich nicht machen, da dieses von der Wahl der Betriebsbedingungen und der chemischen Zusammensetzung des Strahlers abhängt. Immerhin lassen einige in Fig. 17 zusammengestellte Meßwerte erkennen, daß die reine monochromatische Strahlung (nur $\alpha\alpha'$-Dublett!) für leichtatomige Strahler etwa 20mal so groß, für U etwa ebenso groß ist wie der kontinuierliche Hintergrund.

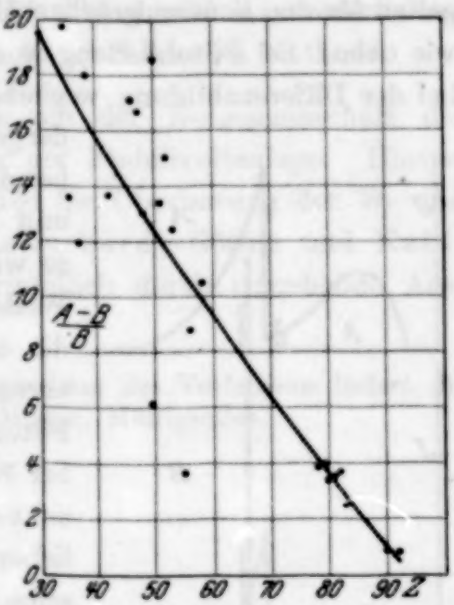


Fig. 17.

Von Interesse ist die erreichbare Intensität. Auch sie ist abhängig von der chemischen Beschaffenheit der Strahler, in noch viel höherem Maße aber von den Betriebsbedingungen und der geometrischen Anordnung. Immerhin mögen einige Meßwerte in Tabelle 8 mitgeteilt werden, die natürlich nur als Anhalt dienen können. Der Strahler hatte hierbei 64 cm Fokusabstand und wurde von einem Strahlenbündel von 23 cm² Querschnitt unter 45° getroffen. In 20 cm vom Strahler hatte alsdann die aus der ganzen K-Serie bestehende monochromatische Strahlung die in der letzten Spalte von Tabelle 8 angegebene Intensität. Bei Anwendung von Selektivfiltern zur Isolierung des $\alpha\alpha'$-Dubletts wird die Ausbeute entsprechend den Ausführungen unter III. geringer. Im übrigen ist es ein leichtes, durch Anwendung der handelsüblichen „Metalixröhren" durch Herangehen an den Brennfleck auf etwa 10 cm die Intensität auf das 40fache zu steigern. Indessen ist die Intensität selbst bei der U-Strahlung mit Th-Filter so groß, daß der Verfasser hierzu noch kein Bedürfnis empfand.

Tabelle 8.

Strahler	kV	mA	mm Filter bei		r pro Minute
			A und B	B fest	
Ni 28	100	7,2	0,5 Al	—	0,027
Mo 42	120	5,2	0,1 Cu	0,1 Al	0,046
Sn 50	140	5,2	0,3 Cu	0,1 Al	0,012
Ce 58	160	4,5	0,5 Cu	0,1 Al	0,013
W 74	180	4,0	2,5 Cu	0,4 Al	0,002
Pb 82	180	4,0	4,0 Cu	2,0 Al	0,001
U 92	180	4,0	4,0 Cu	2,0 Al	0,0005

VIII. Eine weitere, der vorstehenden ähnliche Methode möge hier noch beschrieben werden. Die Anordnung ist dieselbe wie in Fig. 5. Nur wird jetzt nicht dasselbe Filter aus Cu oder Al abwechselnd nach A oder B gebracht, sondern eines der selektiv absorbierenden Filter, die Tabelle 2 zur Unterdrückung der β- und γ-Linien aufführt. Alsdann gelten für den kontinuierlichen Hintergrund wieder dieselben Überlegungen wie oben: bei Filterstellung A und B wird er gleich sein und sich daher bei der Differenzbildung wegheben. Er hat etwa den in Fig. 18 A und B dargestellten Verlauf. Da nun die Absorptionsbandkante des Filters zwischen das $\alpha\alpha'$-Dublett und die β- und γ-Linie des Strahlers fällt, so wird das Filter bei Stellung A gerade jene Wellenlängen besonders stark absorbieren, die die charakteristische Strahlung des Strahlers anregen: seine Linienstrahlung ist also bei Filterstellung A schwach. Demgegenüber wird bei Filterstellung B die ungeschwächte Intensität des von der Röhre ausgehenden kontinuierlichen Spektrums auf den Strahler fallen und seine K-Serie stark zur Emission anregen. Da aber das $\alpha\alpha'$-Dublett auf derjenigen Seite der Filterbandkante liegt, die nur geringe Absorption besitzt, so wird eine verhältnismäßig große Intensität des $\alpha\alpha'$-Dubletts in die Ionisationskammer gelangen. Die Intensität der β- und γ-Linien wird, je nach Wahl der Filterdicke, ebenso wie bei der oben geschilderten Methode, auf einen Bruchteil der Intensität des $\alpha\alpha'$-Dubletts herabgedrückt. Bildung der Differenz $B-A$ liefert hier die monochromatische Strahlung.

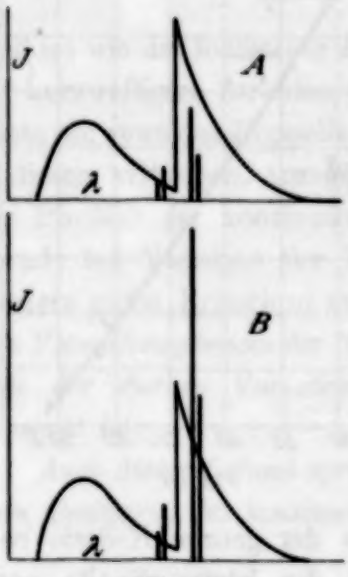


Fig. 18.

Das Verfahren ist indes nur für Strahler hoher bis mittlerer Atomnummern anwendbar. Bei der leicht absorbierbaren Strahlung der leichtatomigen Elemente (wie z. B. Cu) muß das Filter, um in Stellung B noch hinreichende Intensität des $\alpha\alpha'$-Dubletts durchzulassen, so dünn gewählt werden, daß der Hintergrund A sehr intensiv im Vergleich zur reinen monochromatischen Strahlung wird. Ausbeute und Genauigkeit des Verfahrens sind dann klein. Aber auch bei Strahlern hoher Atomnummern bleibt das Verhältnis reiner monochromatischer Intensität $(B-A)$ zum kontinuierlichen Hintergrund A hinter dem entsprechenden Verhältnis der an erster Stelle geschilderten Methode zurück. Nur bei Strahlern mittlerer Atomnummer sind beide Methoden etwa gleichwertig.

Schließlich kann man beide Methoden kombinieren. Man kann das Cu-Filter nach *A*, das selektiv absorbierende Filter nach *B* bringen und messen; dann vertauscht man die Filter und mißt wieder. Die Differenz beider Messungen ist monochromatische Strahlung. Indessen lehrt der Versuch, daß sich auch hierbei kaum ein ebenso günstiges Intensitätsverhältnis zwischen monochromatischer Strahlung und kontinuierlichem Hintergrund erzielen läßt wie bei der zuerst geschilderten Methode.

Meinen allerherzlichsten Dank sage ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Überlassung der Stabilivoltanlage. Ebenso herzlich danke ich Herrn Direktor v. Buol für Überlassung der W- und Ta-Bleche, sowie den Firmen Dr. Th. Schuchardt-Görlitz und Kahlbaum-Schering-Berlin, die mich unermüdlich durch eingehende Auskünfte unterstützten.

Anordnung und Zubehörteile zur Anwendung des Verfahrens liefert die Firma Spindler & Hoyer, G. m. b. H., Göttingen, Königsallee.

Zur Abbildung im Auge.

Von **Heinrich Homann** in Göttingen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1931.)

Man verdankt R. W. Wood manchen eindrucksvollen Schauversuch zur Optik. Einer von ihnen soll das Brechungsgesetz durch die Wirkung des Fischauges unter Wasser erläutern. Dabei soll das Fischauge durch die Wasseroberfläche hindurch die Außenwelt betrachten. Zu diesem Zwecke füllt Wood eine kleine Lochkamera mit Wasser. Die Öffnung ist mit einer Glasplatte abgeschlossen. Diese bildet die Grenze zwischen Luft und Wasser. Die Lage dieser Grenze oder ihr Abstand „vom Auge" ist unerheblich, sofern nur das Bild im dichteren Medium entsteht. Oder mit anderen Worten: Zwischen Auge und Außenwelt kann eine planparallele Wasserschicht beliebiger Dicke eingeschaltet sein. Die von Wood gewonnenen Bilder sind weit bekannt. Der Fisch soll beim Betrachten der Welt oberhalb des Wasserspiegels ein zwar stark verzerrtes, aber sehr großes Gesichtsfeld besitzen. Die Bilder sind gerade in letzter Zeit aus Anlaß der Konstruktion einer photographischen Kamera mit 180° Gesichtsfeld zitiert worden, und zwar sowohl in der Fachliteratur wie auch in populären Zeitschriften.

Diese Darstellung Woods verlangt eine Abänderung und Ergänzung. Der Woodsche Versuch erläutert das Brechungsgesetz, doch gibt er mit dem großen Gesichtsfeld und dessen Verzerrung keineswegs eine Besonderheit des Fischauges unter Wasser wieder. Alle Befunde für Woods „Fischauge unter Wasser" gelten auch für unser mit dem Glaskörper gefülltes Auge in Luft. Weiterhin vermeidet Wood — wahrscheinlich zur experimentellen Vereinfachung — eine Linse und bekommt durch diese Beschränkung auf Hauptstrahlen viel bessere Bilder, als sie mit einer Linsenkamera zu erhalten sind. Schließlich benutzt Wood als Auffangefläche des Bildes eine Ebene statt der hohlkugelförmig gewölbten Netzhautfläche.

Die Wirkung von Linse und Krümmung der Netzhaut läßt sich rechnerisch ermitteln. Doch bin ich einen einfacheren, anschaulichen Weg gegangen. Ich habe die Verhältnisse im glaskörpergefüllten Linsenauge *experimentell* nachgeahmt. In Anlehnung an Wood benutzte ich eine mit Wasser gefüllte Kamera. Doch konnte ich nach Belieben die abbildende Öffnung durch eine Linse ersetzen. Der Film wurde wenigstens um eine

vertikale Achse gekrümmt eingelegt. Es fehlte also die Krümmung in der zweiten Ebene. Mit dieser Anordnung wurden vier Versuche angestellt:

1. Lochkamera mit Luftfüllung[1]),
2. „ „ Wasserfüllung,
3. Linsenkamera mit Luftfüllung[1]),
4. „ „ Wasserfüllung.

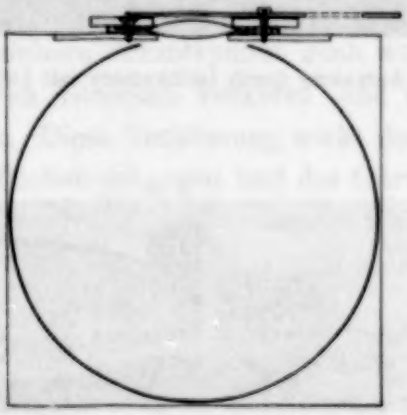


Fig. 1. Grundriß der Kamera.

Ein kubischer Blechkasten ist vorn durch ein aufgelötetes Messingblech verstärkt. In seine Öffnung kann, abgedichtet durch einen Gummiring (schraffiert), eine Linse oder ein durchbohrtes Blech eingesetzt werden. Vor der Linse ist, drehbar um eine Schraube, eine durchbohrte Scheibe angebracht. Ihre Öffnung kann mit Hilfe einer Gummischnur schnell an der Linse vorbeigezogen werden. Diese flache Bauart des Momentverschlusses ist nötig, um das Gesichtsfeld der Kamera nicht zu beschränken. Der Film wird mit Drahtklammern auf einem vorn geschlitzten Blechzylinder befestigt und mit diesem von oben in die Kamera eingesetzt. Die Abdichtung des Deckels geschieht mit Isolierband.

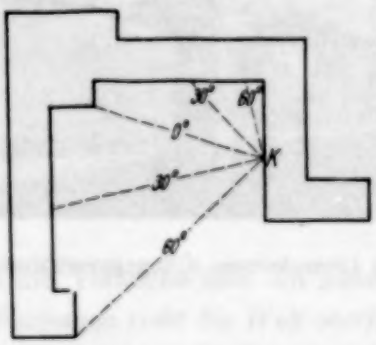


Fig. 2. Grundriß des dargestellten Gebäudes.

Die Kamera stand bei K. Die Winkel lassen einen Vergleich der folgenden Bilder mit dem Grundriß zu.

Die Ergebnisse waren:

Zu 1: Geometrisch richtige Abbildung findet man nur in der Mitte. An der Seite sind die Bilder verzerrt, entsprechend der schrägen Auffangefläche. Zugleich werden die senkrechten Strecken am Rande verkürzt, entsprechend der geringeren Entfernung des Bildrandes von der abbildenden

[1]) Die Originalgröße der Bilder ist $22{,}9 \times 7{,}5$ cm².

Fig. 3. Aufnahme durch Lochkamera mit Luftfüllung.

Fig. 4. Aufnahme durch Lochkamera mit Wasserfüllung.

Fig. 5. Aufnahme durch Linsenkamera (Öffnungsverhältnis 1 : 7) mit Luftfüllung.

Fig. 6. Aufnahme durch Linsenkamera mit Wasserfüllung.

Öffnung. Die luftgefüllte Lochkamera mit gewölbter Platte ist durch ein großes Gesichtsfeld ausgezeichnet.

Zu 2: Bei Füllung mit Wasser wird der Schnittpunkt der Hauptstrahlen (Knotenpunkt) in das Innere der Kamera gerückt. Die Entfernung Bild—Knotenpunkt verhält sich zur Entfernung Bild—Öffnung für achsennahe Strahlen wie der Brechungsindex des Mediums vor der Kamera (Luft) zum Brechungsindex in der Kamera (Wasser). Für schräg einfallende Strahlen liegt der scheinbare Schnittpunkt noch weiter hinten. Dadurch werden die wagerechten Strecken verkürzt und zwar insbesondere die am Bildrand gelegenen. Diese Verkürzung wirkt der Verlängerung infolge der schrägen Auffangeflächen entgegen und das führt gegenüber der ersten Aufnahme zu einer Entzerrung. Das Gesichtsfeld ist noch vergrößert, einem Sehwinkel von 180° vor der Kameralinse entspricht ein erheblich kleinerer Winkel hinter der Linse.

Zu 3: Die Bilder sind nur noch in der Mitte scharf, an den Seiten werden die Strahlenbüschel vor ihrer Vereinigung zu einem Punkt, bzw. Strich, schräg geschnitten. Das Bild wird durch Zerstreuungsellipsen verschlechtert. Besonders macht sich der Astigmatismus der Linse bemerkbar. In bezug auf den Astigmatismus ist eine gewölbte Fläche dem Bilde besser angepaßt als eine ebene. In vertikaler Richtung fehlt die Krümmung des photographischen Bildes, folglich tritt oberhalb und unterhalb der Bildmitte die strichförmige Verzerrung stärker hervor als links und rechts von der Bildmitte.

Zu 4: Das Medium hinter der Linse verlegt den Knotenpunkt wiederum in die Kamera herein und dadurch erscheinen die Bilder kleiner. Die weiteren Veränderungen lassen sich aus einem Vergleich der Fig. 4 und 5 verstehen.

So weit berichtigen die Versuche also ein kleines Versehen im Woodschen Lehrbuch: *Das Fischauge sieht die Welt oberhalb der Wasseroberfläche nicht mit größerem Gesichtswinkel und nicht stärker verzerrt als das menschliche Auge in der Luft.* Trotzdem würde ich diese Versuche nicht mitgeteilt haben, wenn sie nicht zugleich ein positives Ergebnis lieferten: sie machen uns die Bedeutung des „gelben Fleckes" in unserem Auge verständlich. Eine geometrisch richtige Abbildung findet sich nur in der Mitte unserer Netzhaut. Nur hier ist die Anordnung der Sehelemente so eng, daß das Bild mit seinen Feinheiten unserem Gehirn übermittelt werden kann. An den Seiten, im Bereich schlechter Abbildung finden wir den Organismus sparsam. Hier sind die Sehelemente viel weiter gestellt

und zudem hängen noch mehrere an einer Nervenfaser. Wir haben im Auge also nicht nur „physiologisch", sondern primär schon „physikalisch" eine Stelle des schärfsten Sehens. Das halbe äußere Gesichtsfeld unseres Auges überschreitet sogar das Gesichtsfeld von 90^0. Das wird durch die Wölbung der Hornhaut ermöglicht. Es werden nämlich noch Strahlen in das Auge hineingebrochen, die mit der Frontalebene einen kleinen Winkel nach rückwärts bilden.

Zusammenfassung.

1. Ein Fischauge unter Wasser sieht die Außenwelt oberhalb der Wasseroberfläche nicht mit größerem Gesichtsfeld und nicht stärker verzerrt als unser Auge.

2. Die Stelle deutlichen Sehens, der gelbe Fleck, ist nicht nur physiologisch, sondern schon rein physikalisch bedingt.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität.

Energieverlust langsamer Elektronen in Wasserstoff.

Von **Hans Ramien** in Göttingen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1931.)

Die Geschwindigkeitsverteilung in einer Schar von Elektronen, die mit nahezu gleicher Anfangsenergie durch einen von Wasserstoff erfüllten Raum diffundiert sind, ist gemessen. Die Anfangsenergie ist im Bereich 3,5 bis 12 Volt variiert, bei den einzelnen Werten auf diesem Gebiet jeweils auch der Gasdruck. Der Vergleich mit dem Verhalten der Elektronen gegenüber Helium unter gleichen Bedingungen hat ergeben: Unterhalb etwa 9 Volt verliert ein Elektron im Wasserstoff im Mittel einen Energiebetrag, der proportional der Zahl seiner Zusammenstöße mit Wasserstoffmolekülen ist. Dies wird dahin gedeutet, daß zuweilen dem Wasserstoffmolekül ein Grundschwingungsquant mitgeteilt wird. Die absolute Ausbeute wird berechnet. Ihre Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit wird erklärt. Ein Energieverlust von 4,2 Volt, der der Dissoziation entspräche, macht sich nicht bemerkbar. Ein Auswertungsverfahren wird entwickelt, um den mittleren Energieverlust der Elektronen mit mehr als 9 Volt Anfangsenergie zu berechnen. Dem Verlust wird ein Elektronensprung im Molekül zugeordnet. Die absolute Ausbeute der Anregung wird als Funktion der Elektronengeschwindigkeit bestimmt. Es wird begründet, daß der Übergang $1\,{}^1S$ nach $1\,{}^3S$ angeregt wird.

Stößt ein freies Elektron mit einem Molekül zusammen, so wird Energie unter den Stoßpartnern ausgetauscht, kinetische Energie des Elektrons mit Translations- und innerer Energie des Moleküls. Dabei kann die innere Energie nur diskrete Werte aus einer Mannigfaltigkeit annehmen, die dem Molekül eigen ist. Bei einer Gesamtheit zahlreicher gleichartiger Zusammenstöße zwischen Elektronen und den Molekülen eines Gases hat es Sinn, von der Wahrscheinlichkeit eines durch Stoß erzwungenen Energieüberganges zwischen freiem Elektron und Molekül und innerhalb des Moleküls selbst zu sprechen. Die Folge der Energieumwandlungen nach Betrag und Form kennzeichnen den Stoßvorgang.

Das Experiment kann meistens nicht alle Erscheinungen des Stoßprozesses erfassen; es muß sich oft darauf beschränken, nur eine Seite des Vorganges zu verfolgen. Ergebnisse der Untersuchung anderer Seiten können herangezogen werden; begründete Annahmen helfen aus. In dieser Arbeit ist der Energieverlust, den ein Elektron gegebener Geschwindigkeit bei einem Zusammenstoß mit einem Wasserstoffmolekül bei Zimmertemperatur im Mittel erleidet, in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit innerhalb der Grenzen 3,5 und 11,7 Volt bestimmt. Das Ziel ist, aus den Ergebnissen Kenntnis über den Stoßvorgang zu gewinnen, ins-

besondere zu erfahren, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Elektron den Vorgang anregt, also die Stoßausbeute zu messen.

Von den zweiatomigen Molekülen ist der Wasserstoff zur Untersuchung ausgewählt, weil die Eigenschaften dieses einfachsten Moleküls genau bekannt sind. Die Elektronengeschwindigkeit ist in diesem Gebiet nach unten hin durch zunehmende Unsicherheit in der Messung, nach oben durch wachsende Unsicherheit in der Deutung der Ergebnisse begrenzt.

Über den Zusammenstoß langsamer Elektronen mit Wasserstoffmolekülen ist mehreres bekannt. Entspricht die Energie des freien Elektrons einem Potentialfall von 11,5 Volt oder mehr[1]), so können Elektronensprünge im Wasserstoffmolekül angeregt werden. Unterhalb dieser Grenze wird, wie bisher gefunden, nur Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie aufgenommen. Daß in diesem Geschwindigkeitsbereich bei homöopolaren Molekülen, wie es der Wasserstoff ist, außer elastischen Stößen, in denen nur Translationsenergie übertragen wird, auch unelastische mit endlicher Wahrscheinlichkeit vorkommen, haben zuerst Franck und Jordan[2]) vermutet: Es ist unwahrscheinlich, daß durch Zentralstoß den Kernen unmittelbar kinetische Energie vom Elektron mitgeteilt wird; vielmehr wird während der Durchgangszeit des Elektrons das Elektronensystem des Moleküls verändert, damit den Kernen, die infolge ihrer größeren Trägheit während dieser Zeit nicht in die neue Gleichgewichtslage gelangen können, potentielle Energie mitgeteilt, die erhalten bleibt, indes die Änderung des Elektronensystems mit der Entfernung des freien Elektrons aus dem Molekülbereich zurückgeht. Baerwald[3]) hat unelastische Stöße langsamer Elektronen in Wasserstoff nachgewiesen. Zwar nicht an Wasserstoff, sondern an dem gleichfalls homöopolaren Stickstoff hat Harries[4]) festgestellt, daß ein 5 Volt-Elektron bei wiederholten Zusammenstößen mit Molekülen insgesamt einen Energieverlust erleidet, der erheblich größer, als nur elastischen Zusammenstößen entspräche, und proportional der Anzahl der Stöße ist. Er folgerte aus seinen Messungen und aus der oben skizzierten Auffassung des Vorganges, daß wesentlich nur die Schwingungsenergie des Moleküls bei jedem unelastischen Zusammenstoß um ein Quant vermehrt wird, und berechnete später[5]) unter dieser Annahme, daß einer von

---

[1]) Literatur bei J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 256 f.
[2]) Ebenda, S. 255.
[3]) H. Baerwald, Ann. d. Phys. **76**, 829, 1925.
[4]) W. Harries, ZS. f. Phys. **42**, 26, 1927.
[5]) W. Harries u. G. Hertz, ebenda **46**, 177, 1927.

79 Stößen in diesem Sinne unelastisch ist. Franck und Jordan selbst schon schließen[1]) aus ihrer Auffassung, es werde nur mit unmerklicher Wahrscheinlichkeit genügend Energie des Elektrons in Rotations- oder Schwingungsenergie ohne gleichzeitige Elektronensprunganregung übertragen, um Dissoziation zu bewirken. Die dazu notwendige Energie entspricht 4,2 Volt[2]). Dieser Wert ist als kritische Spannung in zahlreichen Elektronenstoßuntersuchungen in der Tat nicht aufgefunden; der Nachweis freier Wasserstoffatome in Wasserstoff, den Elektronen mit mehr als 4, aber weniger als 11,5 Volt Energie durchsetzen, ist nicht gelungen. Kürzlich hat Löhner[3]) bei Anwendung der Lenardschen Gegenspannungsmethode auf Wasserstoff eine kritische Spannung von 4,2 Volt gefunden, der Dissoziation zugeordnet wird; er berechnet die Stoßausbeute auf 60%. Dies Ergebnis steht im Gegensatz zu den früheren Kenntnissen und ihrer Deutung. Eine einheitliche Untersuchung des oben umgrenzten Gebietes erscheint nicht überflüssig.

Die Untersuchung schließt sich an die Arbeit von Harries an. Ein ähnliches Ergebnis, wie dort gewonnen, war auch hier zu erwarten: daß mit zwar geringer, doch merklicher Häufigkeit das H_2-Molekül beim Zusammenstoß mit einem langsam bewegten Elektron seine Schwingungs- oder Rotationsenergie vermehrt, das Elektron also einen Energieverlust erleidet, der groß ist gegen den Verlust bei einem elastischen Stoß, absolut indes nur gering, nämlich, dies sei vorausgenommen, 0,54 Volt. Wegen der Seltenheit eines solchen Vorkommnisses wird die mittlere Energie einer Schar von Elektronen, die Wasserstoff im feldfreien Raum durchqueren und dabei *eine* mittlere freie Weglänge durchlaufen, kaum geändert; erst auf längerer Bahn, die viele freie Weglängen umfaßt, wird der Unterschied merklich und meßbar. Daraus ergibt sich dann der mittlere Energieverlust bei einem Zusammenstoß, wenn die mittlere Zahl der Stöße längs der ganzen Bahn bekannt ist. Da beobachtet werden soll, wie dieser Verlust von der Elektronengeschwindigkeit abhängt, muß die Geschwindigkeit der Elektronen möglichst einheitlich sein; die Elektronenquelle muß Elektronen möglichst gleicher Geschwindigkeit in einen feldfreien Stoßraum senden; die Endenergie dieser Elektronen nach der Diffusion durch den Wasserstoff ist zu bestimmen, ihre Messung darf nicht dadurch gefälscht werden, daß Moleküle spurenweiser Verunreinigungen ganz langsame Elektronen einfangen, daß die so gebildeten negativen Ionen unter vielen Zusammen-

[1]) l. c.
[2]) Literatur bei J. Franck u. P. Jordan, S. 258.
[3]) H. Löhner, Ann. d. Phys. 6, 50, 1930.

stößen durch das Gas wandern, dabei infolge ihrer großen Masse im Vergleich zu den Elektronen viel Energie verlieren und schließlich bei der Mittelung über die Endenergie der negativen Ladungsträger mitgezählt werden. Diesen Forderungen genügt folgende Anordnung, die in den wesentlichen Teilen der von Harries verwendeten gleicht, die wiederum einer von Hertz angegebenen Form ähnlich ist.

Die Anordnung ist axialsymmetrisch. Die Achse bildet ein Wolframdraht von 0,1 mm Durchmesser mit seinen Haltern. Ihn umgibt ein Kupferrohr von 3 mm innerem Durchmesser mit einem Kreisspalt von 0,3 mm Höhe, dessen zur Achse senkrechte Mittelebene den Wolframfaden in der Mitte zwischen den Einspannungen schneidet. Einen zu diesem koaxialen Zylinder von 47 mm Durchmesser bildet ein engmaschiges Kupfernetz. Der ringförmige Raum zwischen beiden, der Stoßraum, ist durch Kreisringscheiben aus Kupfer als Stirnflächen abgeschlossen. Ein Kupferblechzylinder von 50 mm Durchmesser umgibt das Netz. Der Wolframfaden, die unter sich leitend verbundenen Wände des Stoßraumes und der äußere Zylinder sind alle drei gegeneinander durch Quarz- oder Glasröhrchen isoliert, deren Auflageflächen nur durch enge Spalte von Dämpfen, die etwa heiße Metalle im Hochvakuum aussenden, erreicht werden könnten und daher so gut wie möglich gegen einen Niederschlag von leitenden Metallschichten geschützt sind (Fig. 1).

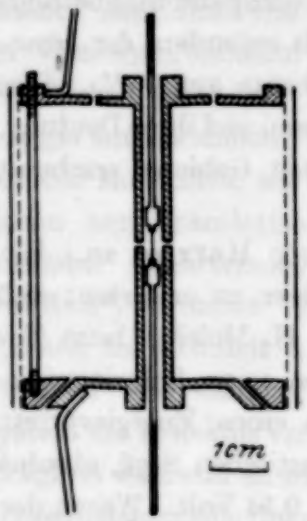


Fig. 1.

Der durch einen elektrischen Strom unmittelbar erwärmte Wolframdraht emittiert Elektronen, die infolge des Spannungsabfalls längs des Drahtes — etwa 1,1 Volt auf 6 mm Länge — von Stellen verschiedenen Potentials ausgehen. Wird das Kupferrohr auf ein höheres Potential gebracht, so bildet sich ein axialsymmetrisches Feld aus, das die Elektronen beschleunigt. Im Felde nimmt das Potential mit dem Logarithmus des Radius zu, steigt also gleich zu Beginn sehr stark, so daß die Elektronen schon auf 0,3 mm Strecke ihre halbe, auf 1,5 mm ihre gesamte Geschwindigkeit gewinnen. Da die mittlere freie Weglänge im Gase bei den Versuchen größer als 2 mm gewählt ist, so sind in dieser Anordnung Zusammenstöße ganz langsamer Elektronen, die sich an ein Molekül anlagern könnten, selten. Von den Elektronen durchlaufen den Rohrschlitz hauptsächlich nur die, die vom mittleren Teil des Glühfadens emittiert werden: der Schlitz ist

im Vergleich zur Rohrwandung schmal, der Öffnungswinkel also klein; das Zugfeld wirkt radial, die freie Weglänge der Elektronen im Gas ist größer als der innere Radius des Rohres; eine Folge von zwei Stößen, die Elektronen von den Enden des Glühfadens mit etwa radialer Geschwindigkeit in die von der Mitte ausgehende Schar einreiht, ist daher unwahrscheinlich. Durch den Spalt treten also in den feldfreien Stoßraum Elektronen mit angenähert einheitlicher Geschwindigkeit, die der Potentialdifferenz zwischen dem Rohr und der Mitte des Glühfadens, also auch der Mitte eines zum Glühfaden parallel geschalteten Widerstandes entspricht. Nach dem Durchgang durch den feldfreien Raum gelangt ein Teil der Elektronen in den Raum zwischen Netz und äußerem Zylinder, dem Auffänger. Ist dieser auf tieferem Potential als das Netz, so wirkt ein zylindersymmetrisches Feld zwischen beiden verzögernd auf die radiale, also zum Auffänger normale Bewegungskomponente der Elektronen. Gemessen wird die Anzahl der Elektronen, die in der Zeiteinheit auf den Auffänger gelangen und durch ein Galvanometer abfließen, in Abhängigkeit von der Gegenspannung.

Aus diesen Messungen ist auf die mittlere Energie zu schließen, mit der die Elektronen nach der Diffusion durch Wasserstoff in das Gegenfeld eintreten. Dies ermöglicht ein Vergleich mit der Diffusion der Elektronen durch ein anderes Gas, das unter gleichen Bedingungen nur Translationsenergie aufnehmen kann. Als solches ist hier Helium gewählt, weil die Masse dieses Atoms der Masse des Wasserstoffmoleküls am nächsten vergleichbar, folglich auch die Energieaufnahme bei einem elastischen Stoß von gleicher Größenordnung ist, weil Helium und Wasserstoff einander im äußeren Bau entsprechen und daher auch gleichen steten Gang der mittleren freien Weglänge mit der Elektronengeschwindigkeit aufweisen[1]); die tiefste kritische Spannung des Heliums liegt oberhalb von 19 Volt, also genügend hoch. Sei zunächst die Diffusion von Elektronen durch Helium betrachtet. Die Anordnung ist so getroffen, daß nur Elektronen etwa einheitlicher Geschwindigkeit in den Stoßraum eintreten, der Druck so gewählt, daß der Energieverlust während der Diffusion bis zum Netz gering bleibt. Im Stoßraum befinden sich also nur Elektronen etwas verschiedener Energie; sie durchlaufen im Mittel zwischen zwei Stößen die gleiche freie Weglänge, die in dem engen Bereich nicht sehr mit der Elektronengeschwindigkeit variiert, und erleiden insgesamt auf dem Weg bis zum Netz im Mittel gleich viele Zusammenstöße. Jede Richtung der Bewegung nach

[1]) E. Brüche, Ann. d. Phys. **84**, 279, 1927.

dem einzelnen elastischen Zusammenstoß kann als gleichwahrscheinlich angenommen werden. Daher treten am Netz die Elektronen in den Raumwinkel $d\Omega$, dessen Richtungskosinus in bezug auf die Netznormale $\beta(\Omega)$ sei, mit einer Wahrscheinlichkeit $w d\Omega$ ein, die von ihrer Energie V nicht abhängt. In der Zeiteinheit mögen $N(V)dV$ Elektronen mit der Energie V bei einem Spielraum dV in das Gegenfeld gelangen, dann ist die mittlere Energie aller dieser Elektronen:

$$\overline{V} = \frac{1}{N_0} \cdot \int_{V=0}^{\infty} V N(V)\, dV$$

mit

$$N_0 = \int_{V=0}^{\infty} N(V)\, dV$$

und die mittlere Energie der Radialbewegung:

$$\overline{X} = \frac{\int_{V=0}^{\infty} N(V)\, dV \left(\int_{(\Omega)} V \beta^2 w\, d\Omega \right)}{\int_{V=0}^{\infty} N(V)\, dV \cdot \left(\int_{(\Omega)} w\, d\Omega \right)} = \overline{V} \cdot \frac{1}{\alpha} \tag{1}$$

(über die Halbkugel zu integrieren), wobei der Faktor α durch $w(\Omega)$ bestimmt, also eine Funktion der Stoßzahl ν ist und nicht von V und $\overline{V}$ abhängt; der Charakter der Funktion ist durch die geometrische Anordnung gegeben: $\alpha = \alpha(\nu)$. Diffundieren nun die Elektronen ebenfalls unter ν Zusammenstößen, elastischen oder unelastischen, durch Wasserstoff, dann gelten, in etwas geringerer Annäherung, die gleichen Prämissen, aus denen vorhin auf gleiche mittlere Stoßzahl von Elektronen wenig verschiedener Energie längs ihres Weges geschlossen ist — falls auch hier der Energieverlust gering bleibt —; die Wahrscheinlichkeit der Richtungen nach dem einzelnen unelastischen Zusammenstoß kann einem anderen Gesetz genügen, dies ist indes auf die Endverteilung am Netz ohne merklichen Einfluß, weil, wie vorausgenommen, ein unelastischer Stoß nur selten vorkommt. Bei gleicher mittlerer Stoßzahl ist also die Richtungsverteilung $w(\Omega)$ am Netz die gleiche für Wasserstoff wie für Helium; mit dem gleichen Wert $\alpha(\nu)$ gelten die Relationen:

$$\alpha \overline{X}_{He} = \overline{V}_{He}; \quad \alpha \overline{X}_{H_2} = V,$$

folglich

$$\overline{V}_{H_2} = \overline{V}_{He} \cdot \left(\frac{X_{H_2}}{\overline{X}_{He}} \right). \tag{2}$$

$\overline{V}_{He}$ ist bis auf den geringen und bei Kenntnis der Stoßzahl angebbaren[1]) Energieverlust infolge der elastischen Stöße gleich dem ursprünglichen Mittelwert $\overline{V}_0$ an der Elektronenquelle. Das Verhältnis $(\overline{X}_{H_2}/\overline{X}_{He})$ steht in engem Zusammenhang mit den Gegenfeldmessungen. Sei im Widerspruch zur Wirklichkeit zunächst von Zusammenstößen im Gegenfeld abgesehen. Elektronen aller Anfangsrichtungen gleicher Neigung gegen die Netznormale, also mit gleichem β, durchlaufen Bahnen gleicher Form (streng genommen hängt die Bewegung noch von einem Azimut um die Normale ab). Allgemein sei $n(X)\,dX$ die Anzahl der Elektronen, die mit der Energie X der Radialbewegung bei einem Spielraum dX in das Gegenfeld eintreten, so ist die mittlere Energie

$$\overline{X} = \frac{1}{n_0} \cdot \int_{X=0}^{\infty} X\, n(X)\, dX \tag{3}$$

mit

$$n_0 = \int_{X=0}^{\infty} n(X)\, dX.$$

Die relative Anzahl der Elektronen, die bei einer Gegenspannung X_0 zum Auffänger gelangen, ist

$$J(X_0) = \frac{1}{n_0} \cdot \int_{X=X_0}^{\infty} n(X)\, dX$$

mit $J(0) = 1$. Diese Funktion $J(X_0)$ wird gemessen. Die von der Kurve $J(X_0)$ und den Koordinatenachsen begrenzte Fläche hat den Inhalt

$$F = \int_{J=0}^{1} X_0\, dJ = \int_{X_0=\infty}^{0} X_0 \left(\frac{dJ}{dX_0}\right) dX_0 = \frac{1}{n_0} \cdot \int_{X_0=0}^{\infty} X_0\, n(X_0)\, dX_0. \tag{4}$$

Der Vergleich von (3) und (4) läßt erkennen, daß $\overline{X} = F$. Nun entfalle die Annahme freier Bewegung im Gegenfeld wieder. Wenn in Helium bei gleicher Stoßzahl im einen Falle Elektronen mit einer Energieverteilung $N_1(V)$, den Mittelwerten $\overline{V}_1$ und $\overline{X}_1$, im anderen Falle mit etwas anderen Mittelwerten $\overline{V}_2$ und $\overline{X}_2$ und entsprechend verschobener Verteilung $N_2(V) = N_1\big(V - (\overline{V}_2 - \overline{V}_1)\big)$ den feldfreien Stoßraum verlassen, so entsprechen sich im Gegenfeld die Bewegungsgesamtheiten nahezu, falls sich die Gegenspannungen wie $\overline{X}_1$ zu $\overline{X}_2$ verhalten, und sind die relativen Stromstärken J_1 und J_2 einander gleich; insgesamt gehen daher die Kurven

[1]) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 613, 1913.

$J_1(X)$ und $J_2(X)$ durch Streckung in der X-Richtung im Verhältnis $\overline{X}_1$ zu $\overline{X}_2$ auseinander hervor, und es gilt: $\overline{X}_1 : \overline{X}_2 = F_1 : F_2$. Diese Proportion bleibt bestehen, wenn bei gleicher und nicht zu großer Stoßzahl im einen Falle die Elektronen durch Helium, im anderen durch Wasserstoff diffundieren. Dieser Schluß stützt sich darauf, daß bei elastischen Stößen in beiden Fällen ungefähr gleichviel, und zwar sehr wenig Energie zwischen Elektron und Molekül ausgetauscht wird, und unelastische Stöße selten sind, außerdem darauf, daß der Gang der freien Weglänge dieser beiden Gase mit der im Gegenfeld über einen größeren Bereich veränderten Elektronengeschwindigkeit ähnlich, fast in konstantem Verhältnis zueinander ist. Die Energieverteilung $N(V)$ der Elektronen nach der Diffusion durch Wasserstoff ist gegen die Verteilung im anderen Falle wirklich in erster Näherung als Ganzes um den Betrag $(\overline{V}_{He} - \overline{V}_{H_2})$ verschoben, weil der Einfluß verschiedenartiger Gasbeladung auf die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronenquelle gering, und weil, wie vorweggenommen sei, die Ausbeute an unelastischen Stößen in Wasserstoff in dem schmalen Gebiet um $\overline{V}$, wo $N(V)$ wesentlich von Null verschieden ist, jeweils nahezu konstant ist. Es gilt also: $\overline{X}_{H_2} : \overline{X}_{He} = F_{H_2} : F_{He}$ und

$$\overline{V}_{H_2} = \overline{V}_{He} \cdot \left(\frac{F_{H_2}}{F_{He}}\right). \tag{5}$$

Aus den Gegenfeldmessungen in Wasserstoff und Helium bei gleicher Stoßzahl und der Quadratur der Flächen unter den beiden Kurven ergibt sich also die mittlere Energie der Elektronen nach der Diffusion durch Wasserstoff im feldfreien Raum, damit auch der gesamte mittlere Energieverlust bei jener Stoßzahl.

Es bleibt noch zu sagen, wie sich die Anzahl der Zusammenstöße berechnen läßt, die im Mittel ein Elektron aus einer Schar von etwa einheitlicher Geschwindigkeit auf seinem Wege durch das Gas vom Ursprung bis zum Auffänger erfährt. Zuvor sei ein etwas anderer Fall betrachtet, in dem von der Oberfläche eines unendlich langen Zylinders vom Radius r_0 gleichmäßig allseits nach außen Elektronen gleicher Geschwindigkeit v ausgehen, mit der mittleren freien Weglänge λ durch ein Gas im feldfreien Raume ohne erhebliche Energieeinbuße diffundieren und zum Teil einen koaxialen unendlich langen Zylinder mit dem Radius r_a erreichen. Dann ist in der von den Radien r und $r + dr$ begrenzten zylindrischen Schicht zwischen beiden Zylindern die Elektronendichte ϱ eine Funktion von r. Von den in einer solchen Schicht jeweils vorhandenen Elektronen gelangt, wenn $v > 0$, nur ein Bruchteil $\delta(r)$ zum äußeren Zylinder; insgesamt mögen

N_a Elektronen den Außenzylinder erhalten, dann hat im Mittel eines von ihnen

$$v = \frac{1}{N_a} \cdot \int_{r=r_0}^{r_a} \frac{1}{\lambda} \cdot v\, \delta(r)\, \varrho(r)\, dr \tag{6}$$

Zusammenstöße erlitten. Die Diffusion der Elektronen genügt der Differentialgleichung der Kinetik

$$n_r = -\frac{1}{3} \cdot v \cdot \lambda \cdot \frac{d\varrho}{dr},$$

worin n_r den Überschuß an Elektronen, die nach der Seite wachsender Radien durch die Flächeneinheit des Zylinders vom Radius r wandern. Unter der Bedingung stationärer Strömung: $n_0 r_0 = n_r r = n_a r_a$ und der Randbedingung $\varrho(r_a) = 0$ folgt daraus:

$$\varrho(r) = \frac{3\, n_0 r_0}{v\, \lambda} \cdot \ln \frac{r_a}{r}.$$

Aus der Diffusionsgleichung ergibt sich auch $\delta(r)$ nach einer Überlegung von Harries und Hertz[1]): Irgendeine zylindrische Schicht $r' \div r' + dr$ sei herausgegriffen und als Elektronenquelle angesehen, von der allseitig und gleichmäßig Elektronen ausgehen, die im übrigen für Elektronen ganz durchlässig sei. Von diesem Ursprung mögen in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit des inneren Zylinders n_0', auf den äußeren entsprechend n_a' Elektronen gelangen; sonst sollen einstweilen noch nirgendwo Elektronen emittiert werden. Dann ergibt sich:

$$\delta' = \frac{n_a' r_a}{n_0' r_0 + n_a' r_a} = \frac{\ln \frac{r'}{r_0}}{\ln \frac{r_a}{r_0}}.$$

Nun wird der Schicht mit dem Radius r' die Sonderstellung genommen: in Wirklichkeit empfängt jede Schicht von allen anderen die Elektronen und streut sie infolge der Zusammenstöße mit Gasmolekülen. Eine mögliche Verteilung kommt durch Überlagerung aller dieser Streuungen, die bei hinreichend großer Stoßzahl jener fiktiven Emission gleichen, zustande, wenn an jeder Stelle gilt:

$$\delta(r) = \frac{\ln \frac{r}{r_0}}{\ln \frac{r_a}{r_0}}.$$

[1]) W. Harries u. G. Hertz, l. c.; vgl. auch H. Bartels u. C. H. Nordstrom, ZS. f. Phys. **68**, 42, 1931.

Mit diesen Funktionen ϱ und δ wird aus (6):

$$\nu = \frac{3}{4\lambda^2}\left(r_a^2 + r_0^2 - \frac{r_a^2 - r_0^2}{\ln \frac{r_a}{r_0}}\right). \tag{7}$$

Diese Gleichung bleibt gültig, wenn, wie im vorliegenden Falle, die Elektronen von einer schmalen Kreiszone mit gerichteter Bewegung in den von endlich langen Zylindern begrenzten Stoßraum eintreten; axiale Symmetrie besteht weiterhin.

Damit sind die Hauptzüge der Methode beschrieben und die Grundlagen der Messung bereitgestellt.

In der Ausführung war der Apparat von einem Duranglasgefäß umschlossen, das durch eine Gasfalle mit der übrigen Apparatur, Dreistufen-Diffusionspumpe, zwei McLæod-Manometern, Gasentladungsrohr, Heliumgefäß und Palladiumrohr zur H_2-Einleitung mit Zusatzgefäßen zu verbinden war. Das Elektronenstoßrohr enthielt keinerlei Schliffe; in dem Verbindungsrohr zur Gasfalle war ein ungefetteter, magnetisch betätigter Sperrkegel angebracht. Durch ein Schauloch im Auffänger fiel Strahlung des Wolframglühdrahtes auf ein lichtstarkes Pyrometer. Der Heizstrom und der Spannungsabfall am Glühdraht, die Potentialdifferenzen zwischen den Elektronen, der Strom aller Elektronen, die auf den engen Zylinder und auf die Wände des Stoßraumes gelangten, wurden mit Präzisions-Zeigerinstrumenten gemessen, der Strom der vom Auffänger aufgenommenen Elektronen mit einem Spiegelgalvanometer von $8 \cdot 10^{-10}$ A/mm Sktl. maximaler Empfindlichkeit.

Nach dem Einbau wurden die Elektroden in Wasserstoff bei 430° C 6 bis 8 Stunden lang reduziert, darauf etwa 8 Stunden im Hochvakuum auf dieser Temperatur gehalten; währenddessen wurde der Wolframfaden längere Zeit auf Weißglut erhitzt. Die Gasfalle wurde dauernd mit flüssiger Luft oder Kohlensäure-Aceton-Mischung gekühlt.

Gegenfeldmessungen wurden ausgeführt bei $\overline{V}_0 = 3{,}48$, 4,15, 6,25, 7,15, 9,30, 10,60, 11,70 Volt mittlerer Anfangsenergie der Elektronen. Bei den einzelnen $\overline{V}_0$ wurde der Gasdruck, damit die Stoßzahl innerhalb der Grenzen 10 bis 90 variiert. Vor und nach den Messungen am gleichen Gas wurde die $J\,(X)$-Kurve der evakuierten Apparatur gemessen und daraus die mittlere Anfangsenergie $\overline{V}_0$ bestimmt. Mittels des Pyrometers und der Heizstrominstrumente wurde bei allen Messungen der Glühfaden auf etwa gleicher Temperatur gehalten. Die Konstanz der Elektronenemission innerhalb einer $J\,(X)$-Messung wurde dauernd an der Konstanz der über

den engen Zylinder abfließenden Elektronenströme geprüft; überdies wurden stets die zu einigen Werten X zugeordneten $J(X)$ zweimal gemessen. Während der Wasserstoffmessung waren Zusatzgefäße mit dem Elektronenstoßrohr verbunden; in dem Gesamtvolumen von 5 Litern blieb der Druck während einer $J(X)$-Messung konstant. Die Reinheit der Wasserstoff- und der Heliumfüllung wurde vor der Messung im Entladungsrohr spektroskopisch geprüft.

Von den $J(X)$-Kurven, die so gewonnen sind, geben die Fig. 3 und 4 einige Beispiele, die hinreichende Grundlagen der folgenden qualitativen Schlüsse sind. Fig. 2 zeigt eine bei 4,00 Volt Spannung zwischen Glühfaden und Zylinderanode gemessene $J(X)$-Kurve für Vakuum, aus der durch

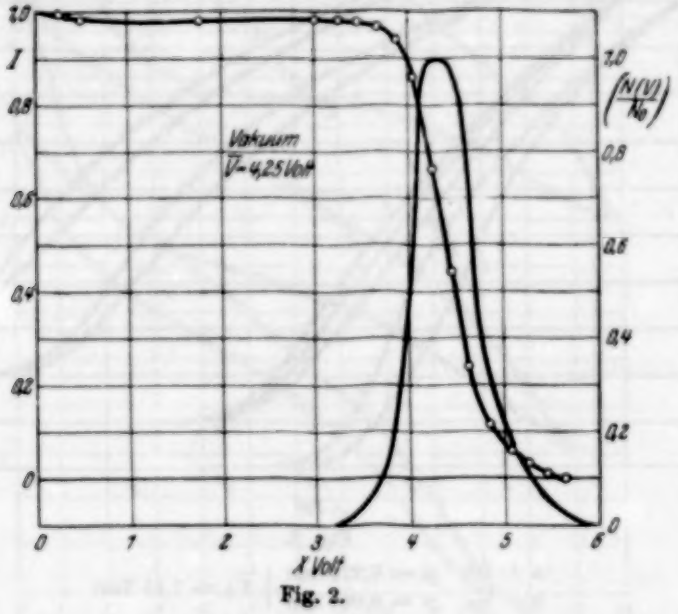


Fig. 2.

Differentiation die Energieverteilungsfunktion $N(V)/N_0$ hervorgeht. Die Mehrheit der Elektronen besitzt eine Energie zwischen 4,0 und 4,7 Volt, so daß die Voraussetzung über die Anfangsverteilung erfüllt ist. Die Quadratur der Fläche unter der $J(X)$-Kurve ergibt 4,25 Volt als mittlere Anfangsenergie.

Während die Helium-$J(X)$-Kurven der sieben $\overline{V}_0$-Werte gleichartig sind, Kurven derselben Stoßzahl mit verschiedenem $\overline{V}_0$ durch gleichmäßige Streckung in der X-Richtung auseinander hervorgehen, unterscheiden sich beim Wasserstoff die $J(X)$-Kurven mit $\overline{V}_0 < 9$ Volt, die alle untereinander ähnlich sind, wesentlich von den folgenden, die mit zunehmendem $\overline{V}_0 > 9$ Volt sich in charakteristischer Weise immer mehr von den zugeordneten Heliumkurven entfernen. Demnach zerfällt das Gebiet der

Messung in zwei Teile; der Elektronenstoß verläuft offenbar verschieden, je nachdem die Anfangsenergie oberhalb oder unterhalb einer nicht genau anzugebenden Grenze bei 9 Volt liegt.

Die Wasserstoff-J (X)-Kurven mit $\overline{V}_0$ unterhalb dieser Grenze weichen von den zugeordneten Heliumkurven mit gleichem $\overline{V}_0$ und gleicher Stoßzahl nur wenig und gleichmäßig ab. Daraus ist zu schließen, daß hier der Energieverlust der Elektronen in Wasserstoff absolut nicht groß sein kann. Dieser

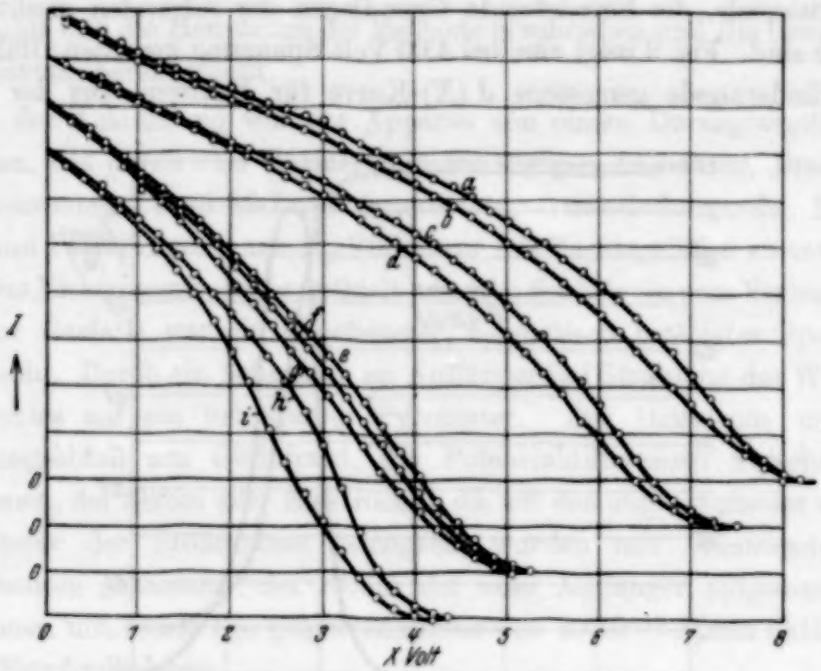


Fig. 3.

a ÷ He, $p = 0{,}221$ mm
b ÷ H_2, $p = 0{,}084$ mm
} $\overline{V}_0 = 7{,}15$ Volt

c ÷ He, $p = 0{,}210$ mm
d ÷ H_2, $p = 0{,}073$ mm
} $\overline{V}_0 = 6{,}25$ Volt

e ÷ H_2, $p = 0{,}062$ mm
f ÷ H_2, $p = 0{,}072$ mm
g ÷ H_2, $p = 0{,}088$ mm
} $\overline{V}_0 = 4{,}15$ Volt

h ÷ He, $p = 0{,}183$ mm
i ÷ H_2, $p = 0{,}068$ mm
} $\overline{V}_0 = 3{,}48$ Volt

Schluß rechtfertigt nachträglich die Anwendung der Gleichung (7) zur Berechnung der Stoßzahl in Wasserstoff und die eben erwähnte Zuordnung. Er besagt auch, daß die Voraussetzungen der Gleichung (5) erfüllt sind. Daher kann nun der mittlere Energieverlust $\overline{\Delta V}$, den ein Elektron insgesamt bei ν Zusammenstößen mit Wasserstoffmolekülen auf dem Wege durch den feldfreien Raum erfährt, berechnet werden. Dies ist bei den vier angegebenen Werten $\overline{V}_0 < 9$ Volt und jeweils mehreren Stoßzahlen ν

geschehen. Die λ-Werte sind dabei aus den von Brüche[1]) gemessenen Wirkungsquerschnitten berechnet. Fig. 5 zeigt das Ergebnis für $\overline{V}_0 = 4{,}15$ Volt; dargestellt ist als Funktion der Stoßzahl der Energieverlust nach Abzug des Betrages, um den insgesamt im Mittel ein Elektron auf dem Wege die Translationsenergie der Moleküle vermehrt. Der Rest ist innerhalb

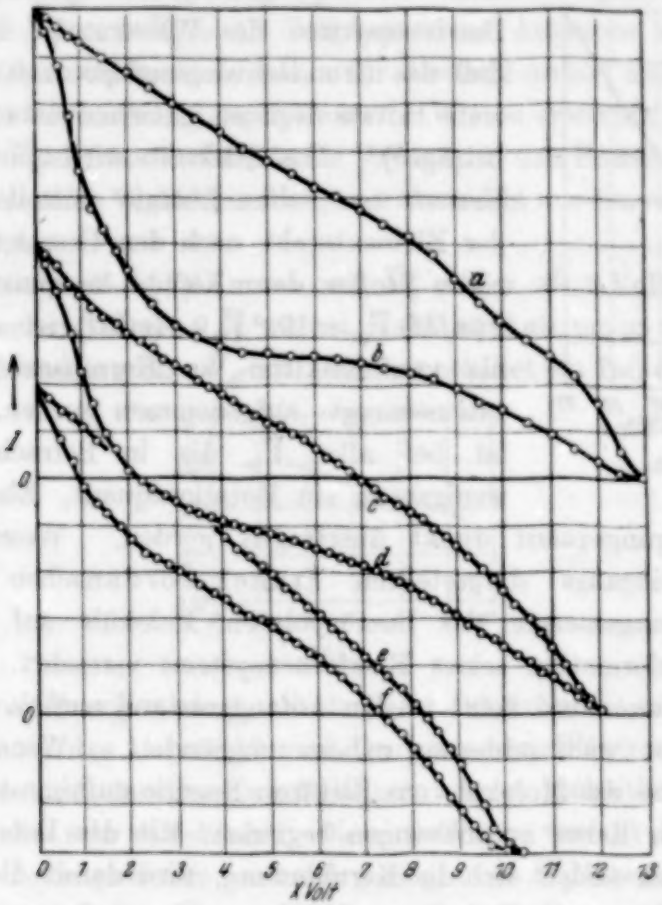


Fig. 4.

a ÷ He, $p = 0{,}212$ mm
b ÷ H_2, $p = 0{,}127$ mm
} $\overline{V}_0 = 11{,}70$ Volt

c ÷ He, $p = 0{,}243$ mm
d ÷ H_2, $p = 0{,}113$ mm
} $\overline{V}_0 = 10{,}60$ Volt

e ÷ He, $p = 0{,}243$ mm
f ÷ H_2, $p = 0{,}112$ mm
} $\overline{V}_0 = 9{,}30$ Volt

der Fehlergrenzen proportional der Stoßzahl. Er muß sich als Gewinn der inneren Energie der Moleküle wiederfinden. Die Anregung eines Elektronensprunges im Wasserstoffmolekül verlangt, wie aus seinem Termschema abzulesen ist, mehr Energie, als verfügbar ist. Wenn nur einer von 150 Stößen Dissoziation des Moleküls unter Übergang von 4,2 Volt bewirkte, dann würde

[1]) E. Brüche, Ann. d. Phys. **84**, 279, 1927; Ann. d. Phys. **82**, 912, 1927.

sich dies Vorkommnis, wie aus einer Analogie zum Späteren folgt, in einer Abweichung von der zugeordneten Heliumkurve bemerkbar machen; aber dergleichen ist nicht zu sehen; überdies gehen die Wasserstoff-$J(X)$-Kurven mit $4{,}2 < \overline{V}_0 < 9$ Volt aus der Kurve $\overline{V}_0 = 3{,}48$ Volt durch gleichmäßige Streckung hervor. Also bleibt nur ein Übergang in Rotations- und Schwingungsenergie möglich. Aus den Bandenspektren des Wasserstoffs ist ermittelt, daß das Grundschwingungsquant 0,541 Volt das erste Rotationsquant im Grundzustand 0,015 Volt beträgt[1]). Das Elektron wird unmittelbar den Kernen nur selten Energie mitteilen. Verläuft der Elementarakt nach den Gesetzen des elastischen Stoßes, dann könnte im günstigsten Falle $2(m/M)\overline{V}_0 = 10^{-3}\overline{V}_0 - (m/M)$ ist das Verhältnis von Elektron- zu Kernmasse — als Rotationsenergie aufgenommen werden. Aber dies ist bei allen $\overline{V}_0$, die in Betracht kommen, weniger als ein Rotationsquant. Ebenfalls kann kein Schwingungsquant direkt übertragen werden. Wesentlich wird nach der eingangs dargestellten Franck-Jordanschen Überlegung die Schwingungsenergie des homöopolaren Moleküls auf dem Wege über eine Deformation seines Elektronensystems vermehrt. Adiabatisch ändert sich dieses und kehrt in den Anfangszustand zurück. Der Kernabstand bleibt währenddessen nahezu ungeändert. Wenn überhaupt auf diese Weise das Molekül vom Elektron Energie aufnimmt und behält, so müssen die Kerne zu schwingen beginnen: Mit der Deformation des Moleküläußeren ändert sich die Kernbindung, wird damit die potentielle Energie vermehrt; ein Teil dieser Zunahme, wie wenig auch, muß sich während des Elektronendurchgangs in kinetische Energie umsetzen, die nicht zurückgegeben wird. Dann muß, da nur quantenhafter Energieaustausch möglich ist, außerdem so viel potentielle Energie nach dem Durchgang des Elektrons zurückbleiben, daß die Nullpunktsenergie der Schwingung mindestens um ein Quant vermehrt wird. Es ist anzunehmen, daß die Wahrscheinlichkeit dieses Energieüberganges mit der Durchgangszeit des Elektrons zunimmt, daß sie bei verschiedenen Molekülen um so größer ist, je mehr die Bindung der Kerne von einer Änderung der äußeren Elektronen beeinflußt wird, und je eher die Kerne zu schwingen beginnen,

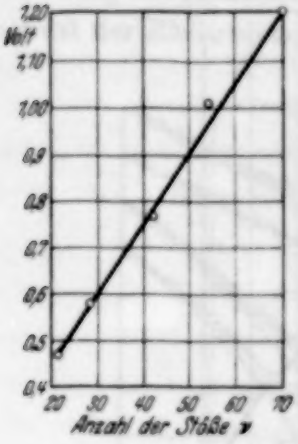


Fig. 5.

[1]) Literatur und kritische Übersicht bei R. T. Birge, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 12, 1928.

je leichter die Kerne sind. Wenn, wie nunmehr naheliegt, angenommen wird, daß das Elektron in einem unelastischen Stoß nur ein Schwingungsquant abgibt, dann läßt sich durch Division des Energieverlustes durch das Schwingungsquant das Zahlenverhältnis zwischen unelastischen und allen Stößen, also die Stoßausbeute η berechnen. In Fig. 6 ist η als Funktion von $\overline{V}_0$ dargestellt. Die Ausbeute ist hier beträchtlich größer als die von Harries bei N_2 und $\overline{V}_0 = 5{,}2$ Volt gemessene Ausbeute von 1/79: die Masse der Wasserstoffkerne ist klein; ihr Abstand ändert sich stark, wenn der erste Elektronensprung angeregt wird. Wie zu erwarten, nimmt η mit wachsendem $\overline{V}_0$ ab; das Verhältnis der Werte η an den Enden des Intervalls ist 1,5, das reziproke Verhältnis der Quadratwurzeln aus den entsprechenden Werten $\overline{V}$ 1,4.

Die Wasserstoff-J (X)-Kurven mit $\overline{V}_0$ größer als 9 Volt fallen, wenn die Gegenspannung X von 0 ab wächst, zuerst steil ab, um so mehr, je höher der Gasdruck und je größer $\overline{V}_0$ ist. Offenbar erleidet ein Teil der Elektronen

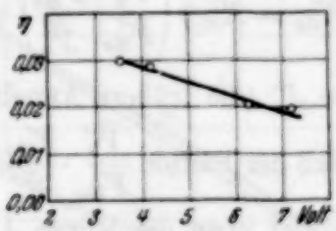


Fig. 6.

einen größeren Energieverlust. Nach dieser Deutung, die noch zu stützen ist, gelangen in das Gegenfeld zwei Gruppen von Elektronen. In jeder der Gruppen sind die Geschwindigkeiten nahezu einheitlich, die beiden Mittelwerte aber sehr verschieden. Die eine Gruppe umfaßt die Elektronen, die von der Anfangsenergie nur noch wenig, etwa $\overline{V}_e$ bewahrt haben und durch ein Gegenfeld $X > \overline{V}_e$ vom Auffänger ferngehalten werden. Die andere Gruppe bilden alle Elektronen, von denen die Moleküle nur Translations- und Schwingungsenergie, wenig im Vergleich zu $(\overline{V}_0 - \overline{V}_e)$, aufgenommen haben. Diese letzteren tragen allein zu den Ordinaten J (X) bei, die Abszissen $X > \overline{V}_e$ entsprechen. Im Teil $X > \overline{V}_e$ geht also die Wasserstoff-J (X)-Kurve mit $\overline{V}_0 > 9$ Volt aus einer Wasserstoffkurve bei $\overline{V}_0 < 9$ Volt und etwa gleichem Gasdruck durch gleichmäßige Streckung hervor, nur daß die Ordinaten J in dem Verhältnis γ verkürzt sind, in dem der Strom der Elektronen wenig verminderter Energie zum Gesamtstrom $J(0) = 1$ steht. γ ist zunächst zu ermitteln. Gemessen seien bei einer Anfangsenergie $\overline{V}'_0 > 9$ Volt und einer Stoßzahl ν' der Elektronen mit $\overline{V}'_0$ J (X)-Kurven in Wasserstoff und Helium, $J'_{H_2}(X)$ und $J'_{He}(X)$, entsprechend bei $\overline{V}''_0$

wenig unterhalb 9 Volt und gleicher Stoßzahl $\nu'' = \nu'$ die Kurven $J''_{H_2}(X)$ und $J''_{He}(X)$. Nun wird angenommen, daß im Bereich $9 < \overline{V}'_0 < 12$ Volt mit nahezu gleicher Stoßausbeute Schwingungsenergie vom Molekül aufgenommen wird, wie bei $\overline{V}''_0$ etwas unterhalb 9 Volt, falls kein Elektronenstrom angeregt wird; hier variiert η ja nur langsam mit $\overline{V}_0$. Diese Annahme wird bald bestätigt werden. Der Energieverlust der Elektronen mit $\overline{V}''_0$ in Wasserstoff — jetzt sei der Übergang in Translationsenergie vernachlässigt — ergibt sich, wenn F jeweils der Inhalt der Fläche unter $J(X)$, nach Gleichung (5):

$$\Delta \overline{V}'' = \overline{V}''_0 \left(1 - \frac{F''_{H_2}}{F''_{He}}\right).$$

Nun wird der Heliumkurve $J'_{He}(X)$ eine Kurve $J'(X)$ in der Weise zugeordnet, daß $\overline{V}'_0 (1 - F'/F'_{He}) = \Delta \overline{V}''$. Dafür ist hinreichend die Bedingung:

$$X'_{He} - X' = (X''_{He} - X''_{H_2}) \left(\frac{\overline{V}''_0}{F''_{He}} \cdot \frac{F'_{He}}{\overline{V}'_0}\right) = X''_{He} - X''_{H_2}$$

bei gleicher Ordinate $J' = J''$ (die frühere Annahme über die Richtungsverteilung läßt erwarten, daß der Faktor $\frac{\overline{V}''_0}{F''_{He}} \cdot \frac{F'_{He}}{\overline{V}'_0}$ 1 ist, was gut bestätigt wird). Nach dieser Vorschrift kann die Kurve $J'(X)$ gezeichnet werden. Sie wäre als Gegenspannungskurve bei $\overline{V}'_0$ und $\nu' = \nu''$ zu erwarten, wenn kein Elektron von seiner Energie viel, $\overline{V}'_0 - \overline{V}'_e$, verlöre. Sie ist in Wirklichkeit die Gegenspannungskurve der einen Gruppe, die den Bruchteil γ aller in der Zeiteinheit auf den Auffänger gelangenden Elektronen enthält. Aus der Kurve $J'(X)$ entsteht demnach durch Verkürzung der Ordinaten im Verhältnis $\gamma : 1$ eine Kurve, die im Bereich $X' > \overline{V}'_e$ mit der gemessenen Kurve $J'_{H_2}(X)$ zusammenfallen muß. γ kann also als Mittelwert aus den Verhältnissen $\frac{J'(X)}{J'_{H_2}(X)}$ mit $X > \overline{V}'_e$ bestimmt werden. Geringe Schwankung in den Einzelwerten ist eine Probe auf die Konstanz von η. Die Differenz zwischen den Kurven $J'_{H_2}(X)$ und $\gamma \cdot J'(X)$ ist bis auf eine Kontraktion im Verhältnis $(1 - \gamma)/1$ die Gegenspannungskurve $J'''_{H_2}(X)$ der anderen Gruppe. Aus der Quadratur der Fläche unter dieser Kurve ergibt sich in Annäherung nach der Gleichung (5) die mittlere Endenergie $\overline{V}'_e$ der Elektronen, die viel Energie verloren haben. Die Stoßausbeute η' bei diesem letzteren Elementarakt kann, da γ nunmehr als bekannt vorauszusetzen ist, berechnet werden. In der Zeiteinheit gelangen N Elektronen zum Auffänger, davon $\gamma \cdot N$ der ersten Art, $(1 - \gamma) N$ der zweiten Art mit geringer

Energie. Jedes Elektron der zweiten Art hat einen Zusammenstoß mit großem Energieverlust erlitten; jedes Elektron aus der anderen Gruppe im Mittel ν' Zusammenstöße. Die Elementarakte mit großer Energieübertragung werden gleich verteilt sein auf alle Stöße. Daher ist die gesamte mittlere Anzahl aller Stöße, denen kein Stoß mit großem Energieverlust vorausgeht:

$$\nu''' = N\gamma \cdot \nu' + (1-\gamma)\, N \cdot \frac{1}{\nu'} \cdot \sum_{\mu=1}^{\nu'} \mu. \tag{8}$$

Dann ist:

$$\eta' = \frac{(1-\gamma)\, N}{\nu'''}. \tag{9}$$

η' ist für die drei Werte $\overline{V}_0'$ gleich 9,30, 10,60, 11,70 Volt bei jeweils zwei im Verhältnis 1 : 2 verschiedenen Stoßzahlen berechnet worden (Fig. 8); als

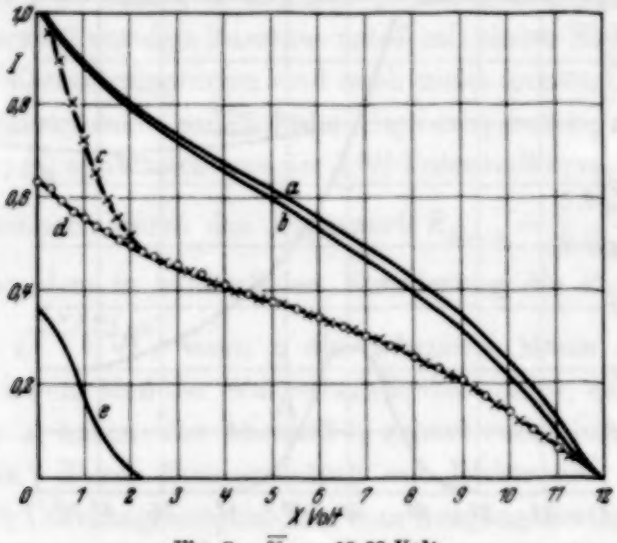


Fig. 7. $\overline{V}_0 = 10{,}60$ Volt.
a ÷ $J'_{He}(X)$, $p_{He} = 0{,}243$ mm
b ÷ $J'(X)$
c ÷ $J'_{H_2}(X)$, $p_{H_2} = 0{,}113$ mm
d ÷ $\beta \cdot J'(X)$
e ·:· $J'''_{H_2}(X)$

Vergleichswert $\overline{V}_0''$ ist 7,15 Volt gewählt. Fig. 7 gibt ein Beispiel und läßt erkennen, daß hier die Kurve $\gamma \cdot J'(X)$ —⊙— über ein großes Intervall mit der Kurve $J'_{H_2}(X)$ —•— zusammenfällt. Ebenfalls ist die mittlere Endenergie $\overline{V}_e'$ bestimmt zu 0,9, 1,5, 1,8 bei 9,3, 10,6, 11,7 Volt Anfangsenergie. Diese Werte sind indes unsicher, da die Anwendung der Gleichung (5) auf die Kurve $J'''_{H_2}(X)$ Bedenken unterliegt. Die zugehörigen mittleren Energieverluste sind 8,4, 9,1, 9,9 Volt. Es ist nicht einzusehen,

weshalb ein Energieverlust von 4,2 Volt nicht mit gleicher Empfindlichkeit der Methode nachweisbar wäre. Darin liegt die Begründung einer früheren Behauptung [1]).

Dem großen Energieverlust können nur Änderungen im Elektronensystem des Wasserstoffmoleküls entsprechen. Aus den Messungen ergibt sich ein Mittelwert der Energieverluste, jedoch mit Unsicherheit behaftet; die obere Grenze der verfügbaren Energie, die den Vakuum- und den

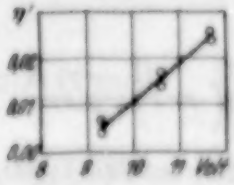


Fig. 8.

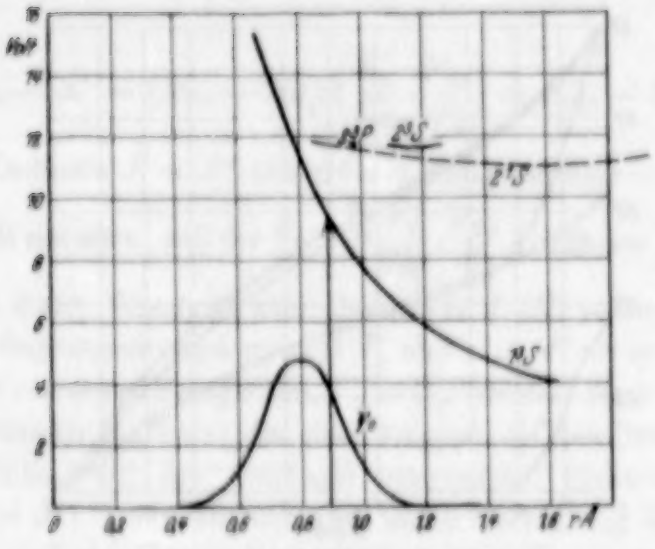


Fig. 9.

Helium-J (X)-Kurven entnommen ist, kann infolge unbekannter Kontaktpotentiale fehlerhaft bestimmt sein. Doch läßt sich aus dem Vergleich der Beschleunigungsspannung mit der im Gegenfeld gemessenen mittleren Energie schließen, daß vermutlich die Anfangsenergieverteilung um nicht mehr als 0,5 Volt nach größeren Werten hin verschoben ist. Die Kenntnis einer oberen Grenze und die Anwendung des Franckschen Prinzips werden eine eindeutige Zuordnung eines Elementaraktes zum Energieverlust zum mindesten sehr wahrscheinlich machen. Welche Übergänge im Molekül

[1]) Es ist denkbar, daß das von H. Löhner gefundene kritische Potential von 4,2 Volt der Anregung einer Kohlenwasserstoffverbindung zuzuordnen ist, die durch Einwirkung des Wasserstoffs auf den Rußbelag der Elektroden entstanden sein kann. Die große Ausbeute bleibt so allerdings unverständlich.

überhaupt in Betracht kommen, das geht aus dem Termschema (Fig. 9) hervor. Der tiefste Term des H_2-Moleküls ist ein $1\,^1S$-Term, das Minimum der Potentialkurve, die der symmetrischen Eigenfunktion eines Systems aus zwei H-Atomen im Grundzustand entspricht, wenn diese in Wechselwirkung treten, sich dabei zu einem homöopolaren Molekül zusammenschließen können. Der antisymmetrischen Eigenfunktion entspricht eine mit wachsendem Kernabstand monoton fallende Potentialkurve C[1]), also Abstoßung der beiden in Wechselwirkung stehenden Atome; den Zustand unendlich weit entfernter Atome im Grundzustand kennzeichnet der Grenzwert der Kurve C, der Term $1\,^3S$, der demnach um den Betrag der Dissoziationsarbeit des Moleküls über $1\,^1S$ liegt. Dann folgt eine Reihe von Termen, die teils dem Singulett-, teils dem Triplettsystem angehören und sich im Energiebetrag wenig unterscheiden; zunächst ein Term $2\,^1S$ 11,10 Volt über $1\,^1S$, dann $2\,^3P$ und $2\,^3S$[2]). Im vorliegenden Falle befindet sich der Wasserstoff vor dem Zusammenstoß mit einem Elektron im Grundzustand $1\,^1S$; Kernschwingungen sind noch nicht angeregt. Es reicht hier aus, einen harmonischen Oszillator der Eigenfrequenz ω_0 als Ersatzmodell zu betrachten; ω_0 ergibt sich aus der $1\,^3S$-Potentialkurve. Der Ausgangszustand ist demnach durch den Eigenwert $E_{n=0} = \frac{1}{2}\frac{h\omega_0}{2\pi}$ des Oszillators gekennzeichnet, dem in willkürlicher Normierung die Eigenfunktion entspricht: $\psi_0 = e^{-\frac{\pi\mu\omega_0}{h}x^2}$, wenn μ die reduzierte Masse des Wasserstoffmoleküls. ψ_0 ist ein Maß der Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Kerne den Abstand $(r_0 + x)$ haben; der Abstand r_0 gehört zum Minimum der potentiellen Energie. Durch Zusammenstoß mit Elektronen der Energie V_0' sind wesentlich Übergänge möglich, die vom Ausgangszustand auf Ordinaten mit Abszissen $(r_0 + x)$ längs Strecken $< V_0'$ zu Punkten der Potentialkurven höherer Zustände führen. Die H_2- und die Helium-J (X)-Kurven laufen bei gleichen V_0' in den gleichen Punkt der Abszissenachse ein, also verlieren nicht die wenigen Elektronen mit mehr als 12 Volt Energie diese nahezu sämtlich, können also nicht allein den Anteil $J'''_{H_2}(0)$ von 1 ausmachen. So ist denn zu schließen, daß mindestens dem großen Energieverlust der Elektronen mit $V_0' = 9{,}30$ Volt, sehr wahrscheinlich aber auch dem Verlust bei den beiden anderen Mittelwerten ein Übergang von $1\,^1S$ auf die $1\,^3S$-Kurve zuzuordnen ist. Dann sind die angegebenen

[1]) Y. Sugiura, ZS. f. Phys. **45**, 484, 1927.

[2]) Literatur bei R. T. Birge, l. c. $2\,^1S$- und $2\,^3S$-Potentialkurven entnommen aus: J. G. Winans u. E. G. C. Stueckelberg, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 867, 1928.

weshalb ein Energieverlust von 4,2 Volt nicht mit gleicher Empfindlichkeit der Methode nachweisbar wäre. Darin liegt die Begründung einer früheren Behauptung [1]).

Dem großen Energieverlust können nur Änderungen im Elektronensystem des Wasserstoffmoleküls entsprechen. Aus den Messungen ergibt sich ein Mittelwert der Energieverluste, jedoch mit Unsicherheit behaftet; die obere Grenze der verfügbaren Energie, die den Vakuum- und den

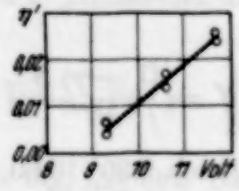


Fig. 8.

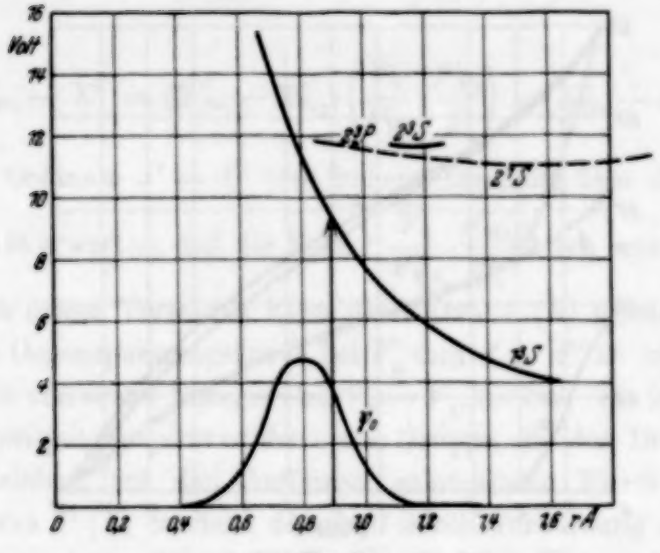


Fig. 9.

Helium-J (X)-Kurven entnommen ist, kann infolge unbekannter Kontaktpotentiale fehlerhaft bestimmt sein. Doch läßt sich aus dem Vergleich der Beschleunigungsspannung mit der im Gegenfeld gemessenen mittleren Energie schließen, daß vermutlich die Anfangsenergieverteilung um nicht mehr als 0,5 Volt nach größeren Werten hin verschoben ist. Die Kenntnis einer oberen Grenze und die Anwendung des Franckschen Prinzips werden eine eindeutige Zuordnung eines Elementaraktes zum Energieverlust zum mindesten sehr wahrscheinlich machen. Welche Übergänge im Molekül

[1]) Es ist denkbar, daß das von H. Löhner gefundene kritische Potential von 4,2 Volt der Anregung einer Kohlenwasserstoffverbindung zuzuordnen ist, die durch Einwirkung des Wasserstoffs auf den Rußbelag der Elektroden entstanden sein kann. Die große Ausbeute bleibt so allerdings unverständlich.

überhaupt in Betracht kommen, das geht aus dem Termschema (Fig. 9) hervor. Der tiefste Term des H_2-Moleküls ist ein $1\,^1S$-Term, das Minimum der Potentialkurve, die der symmetrischen Eigenfunktion eines Systems aus zwei H-Atomen im Grundzustand entspricht, wenn diese in Wechselwirkung treten, sich dabei zu einem homöopolaren Molekül zusammenschließen können. Der antisymmetrischen Eigenfunktion entspricht eine mit wachsendem Kernabstand monoton fallende Potentialkurve C[1]), also Abstoßung der beiden in Wechselwirkung stehenden Atome; den Zustand unendlich weit entfernter Atome im Grundzustand kennzeichnet der Grenzwert der Kurve C, der Term $1\,^3S$, der demnach um den Betrag der Dissoziationsarbeit des Moleküls über $1\,^1S$ liegt. Dann folgt eine Reihe von Termen, die teils dem Singulett-, teils dem Triplettsystem angehören und sich im Energiebetrag wenig unterscheiden; zunächst ein Term $2\,^1S$ 11,10 Volt über $1\,^1S$, dann $2\,^3P$ und $2\,^3S$[2]). Im vorliegenden Falle befindet sich der Wasserstoff vor dem Zusammenstoß mit einem Elektron im Grundzustand $1\,^1S$; Kernschwingungen sind noch nicht angeregt. Es reicht hier aus, einen harmonischen Oszillator der Eigenfrequenz ω_0 als Ersatzmodell zu betrachten; ω_0 ergibt sich aus der $1\,^3S$-Potentialkurve. Der Ausgangszustand ist demnach durch den Eigenwert $E_{n=0} = \frac{1}{2}\frac{h\omega_0}{2\pi}$ des Oszillators gekennzeichnet, dem in willkürlicher Normierung die Eigenfunktion entspricht: $\psi_0 = e^{-\frac{\pi\mu\omega_0}{h}x^2}$, wenn μ die reduzierte Masse des Wasserstoffmoleküls. ψ_0 ist ein Maß der Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Kerne den Abstand $(r_0 + x)$ haben; der Abstand r_0 gehört zum Minimum der potentiellen Energie. Durch Zusammenstoß mit Elektronen der Energie V_0' sind wesentlich Übergänge möglich, die vom Ausgangszustand auf Ordinaten mit Abszissen $(r_0 + x)$ längs Strecken $< V_0'$ zu Punkten der Potentialkurven höherer Zustände führen. Die H_2- und die Helium-J (X)-Kurven laufen bei gleichen $\overline{V}_0'$ in den gleichen Punkt der Abszissenachse ein, also verlieren nicht die wenigen Elektronen mit mehr als 12 Volt Energie diese nahezu sämtlich, können also nicht allein den Anteil $J'''_{H_2}(0)$ von 1 ausmachen. So ist denn zu schließen, daß mindestens dem großen Energieverlust der Elektronen mit $\overline{V}_0' = 9{,}30$ Volt, sehr wahrscheinlich aber auch dem Verlust bei den beiden anderen Mittelwerten ein Übergang von $1\,^1S$ auf die $1\,^3S$-Kurve zuzuordnen ist. Dann sind die angegebenen

[1]) Y. Sugiura, ZS. f. Phys. **45**, 484, 1927.

[2]) Literatur bei R. T. Birge, l. c. $2\,^1S$- und $2\,^3S$-Potentialkurven entnommen aus: J. G. Winans u. E. G. C. Stueckelberg, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 867, 1928.

η' Werte einer Anregungsfunktion (Fig. 8). Dieser Übergang, ein Interkombinationssprung, hat entsprechend dem Charakter von C Dissoziation zur Folge. Er ist mit dem Wignerschen Satz von der Erhaltung der Termvielfachheit des Gesamtsystems der Stoßpartner[1]) verträglich, da hier ein freies Elektron der eine Partner ist[2]). Im Kernabstand $r_0 = 0{,}8$ Å des Minimums von $1\,^1S$ und in der Umgebung ändert sich die potentielle Energie der $1\,^3S$-Zustände mit dem Kernabstand sehr rasch. Da zudem die $1\,^3S$-Kurve eine kontinuierliche Folge von Zuständen darstellt, ferner die Eigenfunktion ψ_0 des Wasserstoffs im $1\,^1S$-Grundzustand nicht schnell nach den Seiten hin abfällt, so werden Elektronen, deren einheitliche Energie V_0 etwa von 8 Volt ab gesteigert wird, schon bald mit merklicher, mit V_0 wachsender Wahrscheinlichkeit den Übergang zur $1\,^3S$-Kurve anregen. Dies kommt in dem Anstieg der Funktion η' zum Ausdruck. Andererseits sagt die Funktion η' aus, daß eine Dissoziation in einem derartigen Elementarakt mit einer Ausbeute von weniger als 0,5% erfolgt, wenn die mittlere Elektronenenergie kleiner als 9 Volt ist. Der Energieverlust ist, der Eigenart des Überganges $1\,^1S$ nach $1\,^3S$ entsprechend, nicht scharf definiert, nur seine obere Grenze V_0; sein Spielraum wächst mit V_0, gleichfalls sein Mittelwert $\overline{\Delta V}$. Wenn $V(r)$ die potentielle Energie, $\psi'(r)$ die Eigenfunktion im Zustand $1\,^3S$ bei r, so ist zu erwarten:

$$\overline{\Delta V}_{\text{th.}} = \frac{\int\limits_{r=r(V_0)}^{\infty} \psi_0 \cdot V \cdot \psi'\, dr}{\int\limits_{r=r(V_0)}^{\infty} \psi_0\, \psi'\, dr}.$$

Darin kann ψ' in erster Näherung konstant gesetzt werden: die Zustände auf der $1\,^3S$-Kurve liegen dicht, nur ein nicht sehr breites Intervall der r kommt in Betracht. $\overline{\Delta V}_{\text{th.}}$ ist mit $V_0 = 9{,}3$, 10,6, 11,7 Volt berechnet zu 8,5, 9,1, 9,7 Volt. Diese Folge ist vergleichbar mit der experimentell bestimmten Wertereihe 8,4, 9,1, 9,9 Volt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Elektronenenergie nicht streng einheitlich ist, die Einführung des Mittelwertes, um den die V_0 etwa symmetrisch liegen, in die Grenze des Integrals notwendig einen etwas zu kleinen Wert ergibt. Das allmähliche Einsetzen der Anregung bei zunehmender Energie und die geringe Ausbeute erklären, daß in diesem Energiebereich mit den sonst verwendeten Methoden keine kritische Spannung gefunden ist. Der Nachweis der Dissoziation,

[1]) E. Wigner, Nachr. d. Göttinger Akad. 1927, S. 375.
[2]) H. Beutler u. W. Eisenschimmel, ZS. f. phys. Chem. **10**, 89, 1930.

die dem Übergang $1\,^1S$ nach $1\,^3S$ folgt, kann in der verwendeten Anordnung nicht erbracht werden, weil die wenigen Atome, die durch Stoß gebildet sind, sich schon bald an den Metallwänden wieder vereinigen werden. In zweckentsprechender Anordnung haben Hughes und Skellett[1]) beobachtet und gemessen, daß der Druck von Wasserstoff beim Durchgang von Elektronen hinreichender Energie abnimmt. Sie schlossen aus der Abhängigkeit der Druckabnahme vom Druck selbst, daß wahrscheinlich das Elektron unmittelbar in einem Elementarakt Dissoziation des Wasserstoffmoleküls bewirkt. Die Ausbeute, die nicht absolut bestimmt wurde, nimmt, wie sich ergab, mit wachsender Elektronenenergie zu und wurde zuerst merklich bei 11,5 Volt Mindestenergie. Die weitere Erklärung, die Hughes und Skellett gaben, ist inzwischen überholt. Der Elementarakt könnte als Übergang $1\,^1S$ nach $1\,^3S$ gedeutet werden, weil schon bei 11,5 Volt die Druckabnahme meßbar wird. Aber in der Anordnung ist die Anfangsenergie der Elektronen wenig einheitlich, ein erheblicher Teil kann möglicherweise mehr als 12,5 Volt Energie besitzen und damit den Übergang $1\,^1S$ nach $2\,^3S$ anregen, von wo aus das Molekül in den Zustand $1\,^3S$ gelangt und dann dissoziiert. Daher sagt jene Arbeit über den Bereich unter 12 Volt Elektronenenergie nur aus, daß ein cleaning-up-Effekt unter 11,5 Volt, insbesondere also bei 4,2 Volt nicht auftritt, im Einklang mit dem Ergebnis dieser Energieverlustmessung. Die Anregung des Übergangs $1\,^1S$ nach $1\,^3S$ durch Elektronenstoß ist anderweitig bislang wohl nicht beobachtet.

Um einen Anhalt für die Genauigkeit der quantitativen Ergebnisse zu gewinnen, ist der Einfluß der Meßunsicherheit und die Zuverlässigkeit der eingehenden Absolutwerte abzuschätzen. Aus dem Rechnungsgang folgt für die relative Änderung von η:

$$\frac{|\Delta\eta|}{\eta} \leqq 2\frac{|\Delta\lambda_0|}{\lambda_0} + 2\frac{|\Delta p|}{p} + \frac{|\Delta V_0|}{V_0} + \frac{|\Delta F_{He}|}{F_{He}} + \frac{|\Delta(F_{He}-F_{H_2})_v|}{(F_{He}-F_{H_2})_v}.$$

λ_0, die freie Weglänge bei $p = 1$ mm Hg, variiert beträchtlich mit der Elektronengeschwindigkeit, wodurch systematische Fehler bedingt sein können. Die Stoßzahlen sind so gewählt, daß die oberen Grenzen des ersten und letzten Summanden, die alle anderen weitaus überwiegen, ungefähr gleich groß sind. Für η wird eine Fehlergrenze von 25 bis 30% abgeschätzt. Etwa gleich gröss wird die Grenze für η' sein. Von den Absolutwerten sind V_0 und λ_0 der Kritik zu unterwerfen. Es ist schon gesagt, daß Kontakt-

[1]) A. Ll. Hughes u. A. M. Skellett, Phys. Rev. **30**, 11, 1927.

potentiale in der Bestimmung von $\overline{V}_0$ wahrscheinlich keinen größeren absoluten Fehler als 0,5 Volt verursachen. λ_0 ist aus den Wirkungsquerschnitten berechnet, deren von Brüche (l. c.) nach der Lenard- und nach der Ramsauermethode gemessene Werte untereinander, soweit sie hier in Betracht kommen, gut übereinstimmen. [Allerdings weichen hiervon die Werte der Brodeschen Messungen stark ab[1]).] Es läßt sich sagen, daß die Absolutwerte wenigstens auf etwa 35 bis 40% genau sein mögen, die Zuordnung der η und η' zu den Energiewerten um nicht mehr als 0,5 Volt unsicher ist, daß der Gang der Ausbeute und des Energieverlustes mit der Elektronengeschwindigkeit außerhalb der Fehlergrenzen sichergestellt erscheint.

Herrn Prof. Franck habe ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre dauernde Förderung zu danken. Auch den Assistenten des Instituts bin ich sehr zu Danke verpflichtet, insbesondere Herrn Dr. v. Hippel für Ratschläge bei der Konstruktion des Elektronenstoßrohres. Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen danke ich für die Überlassung des verwendeten Heliums.

[1]) R. B. Brode, Phys. Rev. **25**, 636, 1925.

(Mitteilung aus dem Physikal.-Chem. Institut der Universität Berlin.)

Über das Emissionsspektrum von komprimiertem Wasserstoff sowie einige Druckerscheinungen in Metalldampfspektren.

Von **W. Finkelnburg** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Mai 1931.)

In einer zu diesem Zweck konstruierten Stahldruckröhre werden Funkenentladungen in Wasserstoff von 1 bis 30 Atm. Druck erzeugt und die Verbreiterung der Balmerserie zu einem kontinuierlichen Spektrum verfolgt. Die Annahme eines interatomaren Starkeffektes als Ursache der Verbreiterungen erklärt alle Beobachtungen befriedigend. Durch Vergleich mit Starkeffektuntersuchungen von Rausch v. Traubenberg und Mitarbeitern läßt sich die in der Entladungsbahn herrschende Feldstärke zu 200000 bis 2000000 Volt/cm je nach dem Druck abschätzen, was einer 15%igen Ionisation der Funkenbahn entspricht. In den durch Elektrodenzerstäubung gleichzeitig entstehenden Metalldampfspektren (Fe, Al, Cu) werden ebenfalls Verbreiterungen beobachtet und an einigen Cu-Linien genauer untersucht. Sie sind dem Partialdruck des Metalldampfes proportional, doch ist merkwürdigerweise der Metalldampf-Partialdruck in der Entladungsbahn wieder dem Gesamtdruck in der Röhre proportional, wie durch Versuche gezeigt wird.

1. Einleitung. Neben den spektroskopischen Untersuchungen, die der Erforschung des Atom- und Molekülbaues dienen, gewinnt in letzter Zeit auch die spektroskopische Erforschung der Störungen und Wechselwirkungen zwischen diesen Teilchen an Bedeutung, weil diese interatomaren und intermolekularen Kraftwirkungen ja letzten Endes für die Verhältnisse im flüssigen und festen Aggregatzustand maßgebend sind.

Experimentell heißt das, daß neben den Spektren hochverdünnter Gase und Dämpfe, in denen die individuellen Eigenschaften der Atome und Moleküle ungestört zur Wirkung kommen, jetzt auch die Spektren komprimierter Gase als Übergang zu den Flüssigkeiten untersucht werden müssen.

In diese Richtung fallen außer zahlreichen Arbeiten aus dem Ende des vorigen Jahrhunderts und einigen neueren, namentlich astrophysikalischen Untersuchungen, die sämtlich in dem Bericht des Verfassers über „Kontinuierliche Gasspektren“[1]) behandelt sind, die Untersuchungen über Druckverbreiterung geringen Ausmaßes an Absorptionslinien von

[1]) W. Finkelnburg, Phys. ZS. **31**, 1, 1930.

Füchtbauer[1]) und seinen Mitarbeitern, Minkowski[2]) u. a., ferner für die Frage spezifischer interatomarer Wechselwirkungen die Arbeiten über Quasimoleküle, namentlich Oldenbergs[3]) Arbeiten über die Quecksilber-Edelgasmoleküle, und endlich eine ganz neue Arbeit von Reichardt und Bonhoeffer[4]), in der auch die hier angedeuteten prinzipiellen Fragen berührt werden.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der extremen Druckverbreiterung der Wasserstofflinien, d. h., wie wir sehen werden, mit der Wirkung großer interatomarer elektrischer Felder auf das Wasserstoffatom. Untersucht wurden die Druckveränderungen der Balmerserie, d. h. der Übergang vom diskontinuierlichen Linienspektrum zum sogenannten Druckkontinuum. Als Nebenergebnis wurde die Druckverbreiterung von Elektrodenmetalllinien beobachtet und einige Schlüsse aus ihr gezogen.

2. Experimentelles. Die für die Untersuchung konstruierte Stahl-Druckröhre, die in der Werkstatt des Instituts von dem Mechaniker P. Ringer gebaut wurde, zeigt Fig. 1 im Schnitt. Um die Möglichkeit

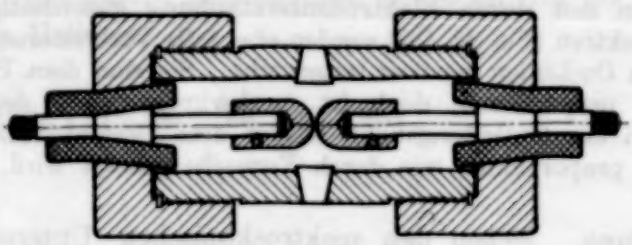


Fig. 1. Die Druckröhre.

zu haben, auch bei sehr hohen Drucken zu arbeiten, wurde die Röhre gleich entsprechend dimensioniert. Der zylindrische Hohlkörper ist aus Böhlerstahl gedreht, die großen Verschlußmuttern aus dem gleichen Material werden unter Verwendung von Bleidichtungen aufgeschraubt. Die Verschlußmuttern sind, wie Fig. 1 zeigt, konisch ausgedreht. In sie eingepaßt sind Hohlkonusse aus einem besonders präparierten Isoliermaterial, in die wiederum die konisch abgedrehten Elektrodenhalter aus Kupfer eingepaßt sind. Bei hohem Innendruck pressen sich die Konusse fest ineinander und bewirken so gute Dichtung. Auf den Elektrodenhaltern sitzen die auswechselbaren Elektroden; als Abstand wurde meist 1 mm gewählt.

[1]) Chr. Füchtbauer und Mitarbeiter, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913; Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914; Phys. ZS. **27**, 853, 1926; Ann. d. Phys. **71**, 204, 1922; ferner F. Waibel, ZS. f. Phys. **53**, 459, 1929.

[2]) R. Minkowski, ZS. f. Phys. **55**, 16, 1929.

[3]) O. Oldenberg, ebenda **47**, 184, 1927; **51**, 605, 1928; **55**, 1, 1929.

[4]) H. Reichardt u. K. F. Bonhoeffer, ebenda **67**, 780, 1931.

Da durch die Wirkung der Funkenentladung das Elektrodenmetall ziemlich schnell zerstäubt, mußten diese meist schon nach wenigen Betriebsstunden ausgewechselt werden. Gearbeitet wurde mit Elektroden aus Eisen, Aluminium und Kupfer.

Um eine Beobachtung der Entladung zu ermöglichen, wurde der Hohlkörper der Röhre an zwei gegenüberliegenden Stellen durchbohrt und in der gezeichneten Weise konisch ausgedreht. In diese Hohlkonusse wurden entsprechende massive Konusse aus klarem Quarz mit planen Flächen eingeschliffen. Die Druckröhre hat ferner zwei Ansätze zur Zu- und Abführung des Gases. Das Gas wird einer Stahlflasche entnommen und strömt durch ein in der Einlaßleitung liegendes Hochdruckventil in die Röhre, die durch ein zweites Ventil in der Auslaßleitung abgeschlossen ist. Zwischen Röhre und Auslaßventil ist mittels T-Stück ein auswechselbares Manometer angeschlossen.

Für die sich nur auf das Sichtbare beschränkenden Vorversuche im Druckbereich 100 bis 1000 mm Hg wurde eine Glasröhre mit Nickelelektroden verwandt.

Die elektrische Ausrüstung bestand aus einem großen, als Transformator geschalteten Funkeninduktor, der mit 220 Volt Wechselstrom von 6 bis zu 10 Amp. betrieben wurde und eine Sekundärspannung von etwa 30000 Volt ergab. Bei den meisten Versuchen wurde eine Batterie Leidener Flaschen von 8000 cm Kapazität parallelgeschaltet. Die Stromstärke in dem die Entladung speisenden Sekundärkreis wurde mit einem großen Hitzdrahtinstrument (ohne shunts, Meßbereich bis 30 Amp.) gemessen, das auch bei Stromstößen noch eine effektive Stromstärke zu messen gestattet.

Die optische Ausrüstung bestand aus dem 2 m-Konkavgitter des Instituts in Paschenscher Aufstellung, einem großen Steinheil-Dreiprismenspektrographen für das sichtbare und einem kleinen Steinheil-Quarzspektrographen für das ultraviolette Spektralgebiet.

3. Die Eigenschaften der Entladung. Äußerst auffallend waren die Unterschiede zwischen kondensierter und unkondensierter Entladung. Wurde die Druckröhre direkt in den Sekundärkreis des Transformators eingeschaltet („unkondensierte" Entladung, nur bei Drucken bis 10 Atm. anwendbar), so beobachtete man einen leicht zischenden, sehr lichtschwachen Funken; das Amperemeter zeigte nur wenige Milliampere an.

Wurden dagegen einige Leidener Flaschen parallel zur Röhre gelegt („kondensierte" Entladung), so entstand eine laut knallende, äußerst licht-

starke Funkenentladung mit starker Wärmeentwicklung, die von intensiver Zerstäubung des Elektrodenmetalls begleitet war. Das Hitzdrahtinstrument zeigte mittlere Stromstärken bis zu 20 Amp. (sekundär!) an. Zur Erzeugung annähernd gleicher Plattenschwärzung war unter sonst gleichen Bedingungen bei der unkondensierten Entladung eine Belichtung von 2 Stunden, bei der kondensierten Entladung (8000 cm Kapazität) eine solche von nur 5 Sekunden notwendig. Die Belichtungszeiten verhielten sich also wie 1 : 2400! Ein sehr charakteristischer Unterschied beider Entladungsarten trat bei der Beobachtung mit der von Bay angegebenen stroboskopischen Methode zutage. Das durch die Stroboskopscheibe auseinandergezogene Lichtband des Funkens zeigt bei der unkondensierten Entladung nur kurze Unterbrechungen, d. h. die Entladung dauert den größten Teil der Wechselstromperiode an und setzt nur beim Durchgang der Spannung durch Null für einen Bruchteil der Periode aus. Bei der kondensierten Entladung dagegen beobachtet man in jeder Halbperiode des Stromes, d. h. hundertmal in der Sekunde, nur einen Lichtblitz von unmeßbar kurzer Dauer, aber enormer Helligkeit.

Diese Merkmale zusammen mit der äußeren Form der Entladungen zeigen, daß die unkondensierte Entladung nach der üblichen Bezeichnungsweise als Glimmlichtbogen aufzufassen ist, während die kondensierte Entladung eine Funkenentladung ist, die bei hohem Druck ihrer ausgeprägten Form wegen als Stoßfunkenentladung bezeichnet sei.

Bei ihr haben wir uns den Vorgang so vorzustellen, daß der Kondensator zunächst bis zur Zündspannung des Gases bei dem betreffenden Druck aufgeladen wird, daß sich dann die die Zündung bewirkende Ionenlawine ausbildet, und daß dann durch sehr energische Stoßionisation der Widerstand der Funkenstrecke und damit ihre Klemmspannung plötzlich so stark absinkt (wir haben mit einer Klemmspannung in der Größenordnung von nur 100 Volt zu rechnen), daß sich die gesamte im Kondensator aufgespeicherte Energie in einem fast momentanen Stromstoß ausgleichen kann. Die Augenblicksstromstärke während dieses Stromstoßes muß dabei die Größenordnung von einigen tausend Ampere haben.

Aus dieser Deutung des Entladungsmechanismus ergibt sich nun auch leicht die Erklärung der weiteren Beobachtung, daß die Gesamtintensität des Spektrums mit dem Druck stark ansteigt. Zur Erreichung annähernd gleicher Plattenschwärzung braucht man nur das Produkt aus Druck und Belichtungszeit konstant zu halten. Die Erscheinung folgt direkt aus dem Paschenschen Gesetz. Haben wir bei Atmosphärendruck die Zündspannung V_0, so ist die im Kondensator der Kapazität C im Augen-

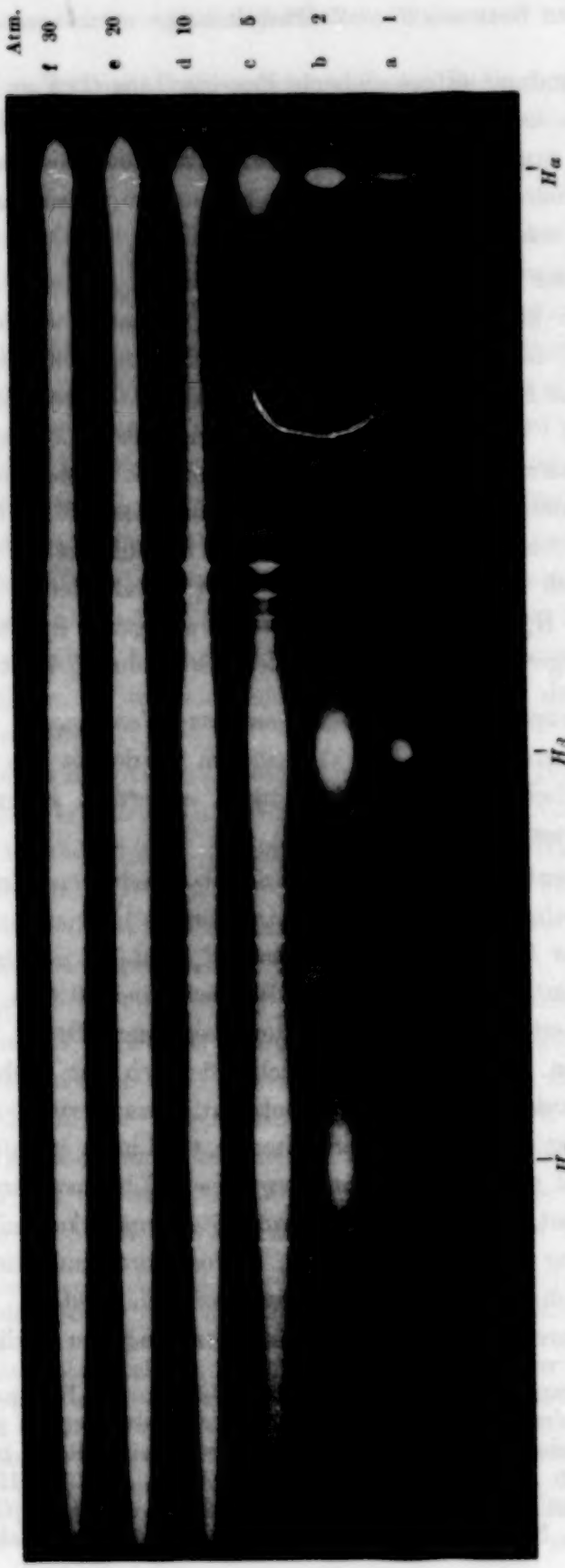


Fig. 2.
Das Balmerspektrum bei hohem Druck.

blick der Zündung aufgespeicherte Energie $Q_0 = C \cdot V_0$. Bei einem Druck von p Atm. ist nach dem Paschenschen Gesetz die Zündspannung $V_p = p \cdot V_0$ und die bei jedem Stromstoß sich ausgleichende Kondensatorenergie folglich $Q_p = p \cdot C \cdot V_0$, die Funkenenergie muß also proportional dem Druck wachsen.

Noch eine Beobachtung sei hier erwähnt, die bei der Stoßfunkenentladung in komprimiertem Wasserstoff gemacht wurde. Es fällt hier nämlich auf, daß unter sonst gleichen Bedingungen die bei Atmosphärendruck rötliche Farbe der Leuchterscheinung mit wachsendem Druck immer weißer wird. Während bei geringem Druck also die Balmerlinie H_α für die Gesamtstrahlung maßgebend ist, verschiebt sich mit wachsendem Druck die Intensität immer mehr nach dem Violett zu, d. h. nach der Seite der höheren Anregungsstufen. Diese Erscheinung ist auf den Aufnahmen Fig. 2 deutlich zu ersehen, wenn man bei verschiedenen Drucken die Intensität von H_α mit der des ganzen kurzwelligeren Spektrums vergleicht. Eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinung fehlt noch.

4. Die experimentellen Ergebnisse am Wasserstoff. Der Übergang von der Balmerserie zum Druckkontinuum wurde mit den beiden Spektrographen im Sichtbaren und Ultraviolett, außerdem in großer Dispersion mit dem Gitter genau verfolgt.

Die wesentlichsten Merkmale der beobachteten Erscheinung zeigt Fig. 2. Die Aufnahmen bei 1 und 2 Atm. Druck[1]) zeigen die wachsende Verbreiterung der Balmerlinien, von denen H_γ und H_δ sich bei 5 Atm. schon zu einem Kontinuum vereinigen. In dieses bei 10 Atm. schon ziemlich homogene Kontinuum wird bei weiter steigendem Druck allmählich auch H_β einbezogen. Bei 30 Atm. endlich hebt sich nur noch H_α als breites Intensitätsmaximum aus dem Druckkontinuum hervor, das im übrigen so gleichmäßig ist (von den verbreiterten Cu-Linien ist hier natürlich abzusehen), daß seine Entwicklung aus einem Linienspektrum nicht mehr festzustellen ist. Daß die weitgehende Gleichmäßigkeit nicht etwa durch Überbelichtung vorgetäuscht wird[2]), wurde durch zahlreiche Aufnahmen bei den verschiedensten Belichtungszeiten sichergestellt. Nach dem in Fig. 2 nicht mehr sichtbaren ultravioletten Ende zu verliert das Druck-

[1]) Die angegebenen Drucke sind die Fülldrucke der Röhre. In der Funkenbahn sind infolge der starken lokalen Erhitzung die Drucke jedenfalls höher.

[2]) Ein solcher Effekt spielt möglicherweise eine Rolle bei den kürzlich veröffentlichten Aufnahmen von Hulburt (Phys. Rev. **36**, 13, 1930), der bei hochkapazitiven Entladungen (1 Mikrofarad) in 30 bis 60 mm Gasdruck bei den Gasen H_2, He, N_2 und O_2 nach seinen Angaben kontinuierliche Spektren von

kontinuum rasch an Intensität und endet je nach den Bedingungen zwischen 3300 und 3500 Å, greift also doch um ein beträchtliches Stück über die bei 3647 Å liegende Seriengrenze der Balmerlinien hinaus. Genau festlegen läßt sich das Ende nur bei Verwendung eines in dieser Gegend linienfreien Elektrodenmaterials, z. B. Aluminium. Auf den Aufnahmen mit Cu-Elektroden (siehe Fig. 6) wird es vom kontinuierlichen Grund der Cu-Linien überdeckt. Das Abbrechen des Druckkontinuums zwischen 3300 und 3500 Å zeigt deutlich, daß es von dem großen Molekülkontinuum, das hier erst intensiv wird und bei 2500 seine Maximalintensität erreicht, völlig unabhängig ist. Obwohl es bei nicht zu hohen Drucken und mittelstarken Entladungen sicher möglich ist, beide Spektra gleichzeitig zu erhalten [das Druckkontinuum allerdings erst im ultravioletten Teil kontinuierlich[1])], so daß also das nahe Ultraviolett durch das Druckkontinuum, das fernere durch das Molekülkontinuum beherrscht wird, so haben doch beide Erscheinungen ursächlich nichts miteinander zu tun. Daß bei unseren Stoßentladungen H_2-Moleküle überhaupt nicht zur Emission kommen können, weil sie sofort dissoziiert werden, zeigt schon Fig. 2a, auf der keine Spur von H_2-Linien sichtbar ist.

Die Einzelheiten der Druckverbreiterung und den Übergang zum Kontinuum zeigen die Photometerkurven einiger der Spektren von Fig. 2, und zwar der bei 2, 10 und 30 Atm. aufgenommenen (Fig. 3). Wir sehen deutlich, daß das 30 Atm.-Spektrum mit Ausnahme der H_α völlig homogen kontinuierlich ist. Auf die auf den Kurven ebenfalls sichtbare Verbreiterung der Cu-Linien kommen wir noch zurück.

Auf Fig. 3a wurden die Breiten der Linien H_α, H_β und H_γ an der Grundlinie gemessen, nach der Dispersionskurve in Ångströmeinheiten und dann in Wellenzahlen (cm^{-1}) umgerechnet. Für die drei Linien ergaben sich bei 2 Atm. die Werte 550, 1350 und 1500 cm^{-1}. Wurden die Linien aber auf gleiche Maximalintensität, nämlich auf die der H_α bezogen, so ergaben sich die Breiten 550, 1680 und 2650 cm^{-1}, die Linienbreiten in Wellenzahlen verhalten sich also dann recht genau wie 1 : 3 : 5.

---

fast gleichem Aussehen und zwischen 6000 und 2000 Å praktisch konstanter Intensität gefunden hat. Dieser Befund widerspricht allem bisher Bekannten und ist, solange nicht Aufnahmen verschiedener Belichtungszeit die Realität der *rein* kontinuierlichen Spektren bewiesen haben, als nicht sehr wahrscheinlich zu betrachten, ebenso wie Hulburts Folgerung, daß schon bei seinen Versuchsbedingungen die äußeren Charakteristika der Atome so verwischt seien, daß nur noch kontinuierliche Spektren ausgestrahlt werden könnten.

[1]) In dieser Weise lassen sich einige Beobachtungen von Chalonge und Ny Tsi Zé (C. R. **190**, 425, 1930) deuten, durch die die Beobachter zu wohl kaum haltbaren Schlüssen über das Balmergrenzkontinuum geführt werden.

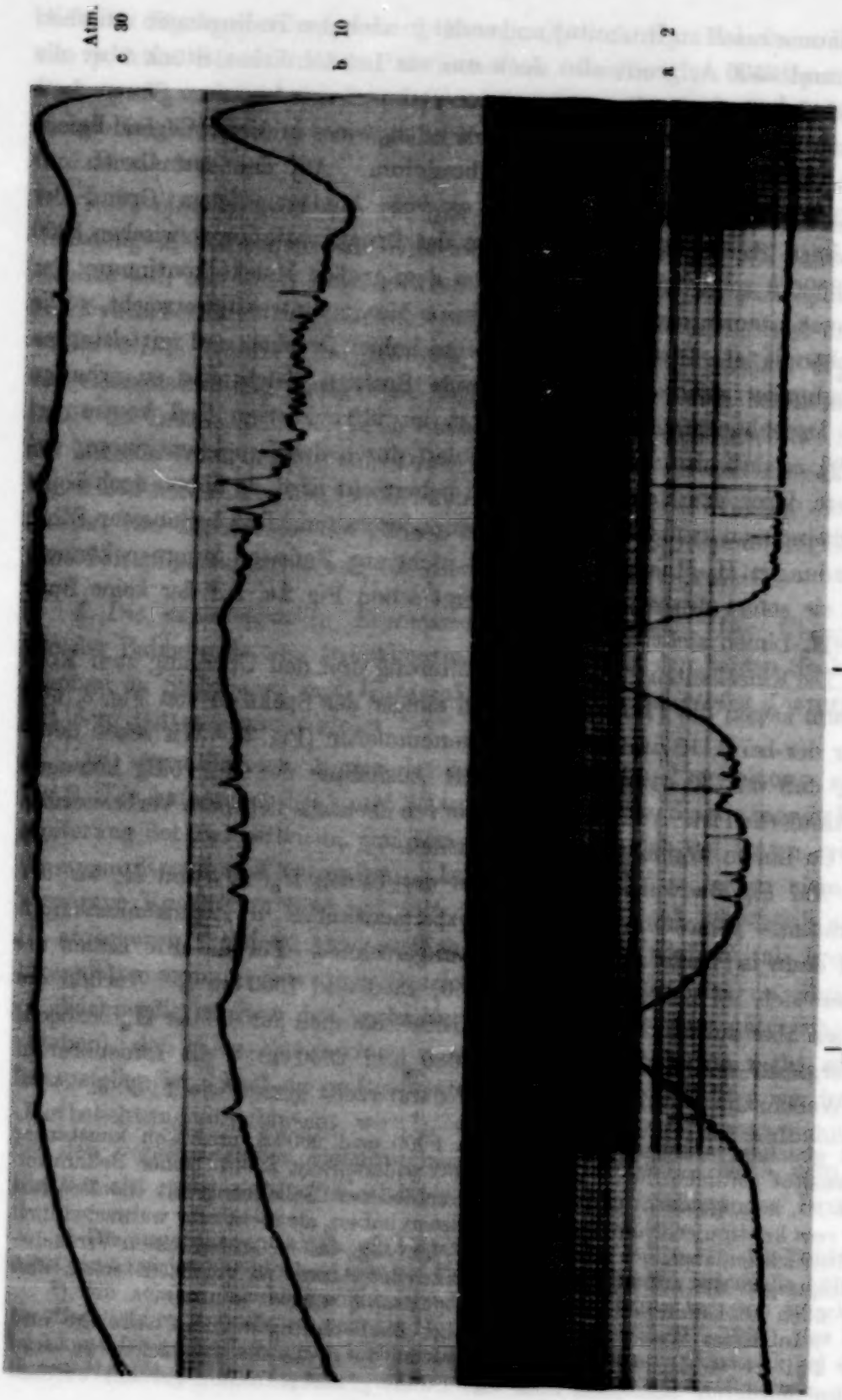


Fig. 3. Photometerkurven des Balmerspektrums bei hohem Druck.

Zum Vergleich mit diesen Druckspektren ist in Fig. 4 eine mit dem gleichen Spektrographen gewonnene Aufnahme der drei ersten Balmerlinien wiedergegeben, die sehr große Ähnlichkeit mit der 2 Atm.-Aufnahme zeigt, aber von Bay, Finkelnburg und Steiner[1]) unter ganz anderen Versuchsbedingungen aufgenommen wurde. Es ist nämlich das Spektrum der Entladung eines auf 6000 Volt aufgeladenen 8 μF-Kondensators durch eine mit 1 mm Wasserstoff gefüllte Entladungsröhre. Die gesamte, sehr große Kondensatorenergie entlud sich dabei in einem Stromstoß von nur 10^{-5} sec Dauer bei einer mittleren Stromstärke von 1600 Amp. Die Verteilung der Intensität auf die drei Linien scheint der der 2 Atm.-Aufnahme sehr ähnlich zu sein. Da eine Photometerkurve nicht zur Verfügung stand, wurden unter dieser Annahme die gemessenen Linienbreiten wie oben auf gleiche Maximalintensität bezogen und in Wellenzahlen umgerechnet. Sie verhielten sich wie 1 : 2,8 : 4,5. Das Ergebnis stimmt in Anbetracht der Ungenauigkeit der Messung mit dem obigen Ergebnis 1 : 3 : 5 befriedigend überein; es scheint also in beiden Fällen das gleiche Verbreiterungsgesetz maßgebend zu sein.

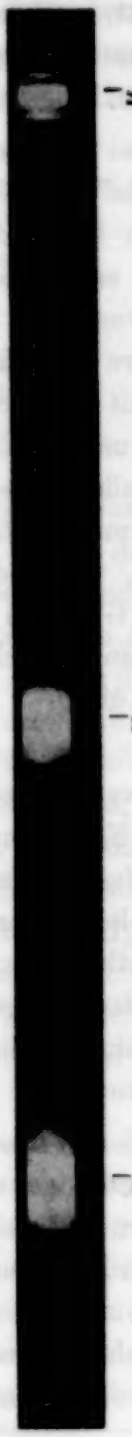


Fig. 4. Das Balmerspektrum in der Stoßentladung bei geringem Druck. Nach Bay, Finkelnburg und Steiner.

5. Die Deutung der Erscheinungen. Als Ursache für die beobachteten extremen Druckverbreitungen kommt in erster Linie ein interatomarer Starkeffekt in Frage, und wir werden sehen, daß mit dieser Annahme sich alle beobachteten Erscheinungen deuten lassen, und daß ferner interatomare elektrische Felder der erforderlichen Größenordnung bei unseren Versuchen durchaus zu erwarten sind.

Bei der bei 1 mm Druck gewonnenen Stoßentladungsaufnahme Fig. 4 kommt für die Verbreiterung der Balmerlinien eine andere Ursache als ein Starkeffekt wegen des geringen Gasdrucks gar nicht in Betracht. Da bei der Gewalt des Entladungsstoßes (1600 Amp. Stromstärke!) nicht nur vollständige Dissoziation, sondern auch sicher eine relativ starke Ionisation

[1]) Z. Bay, W. Finkelnburg u. W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 351, 1931.

auftritt, sind interatomare Ionenfelder erheblicher Größe mit Sicherheit zu erwarten, und diese bewirken dann eben durch den Starkeffekt die beobachtete Linienverbreiterung.

Bei unseren Druckaufnahmen haben wir aber nicht nur im großen dasselbe Verbreiterungsgesetz gefunden, sondern auch entladungsphysikalisch liegen die Verhältnisse sehr ähnlich, da dem stark vergrößerten Druck eine entsprechende Verkürzung der Entladungsbahn und eine Verkleinerung der Energie jedes Stromstoßes gegenübersteht. Große interatomare elektrische Felder und damit große Starkeffekte sind also auch hier mit Sicherheit zu erwarten. Daß die bei den Druckspektren als Verbreiterungsursache vielleicht noch in Frage kommende Stoßdämpfung jedenfalls nur eine untergeordnete Rolle spielen kann, zeigt unser Verbreiterungsgesetz, das eine mit der Seriennummer wachsende Verbreiterung angibt, während die durch Stoßdämpfung bewirkte Verbreiterung beim ersten Glied am größten ist und mit wachsender Seriennummer abnimmt[1]). Als Hauptursache unserer großen Verbreiterungen bleibt also der Starkeffekt übrig.

Ist nun bei steigendem Druck die Starkeffektaufspaltung, also die Linienverbreiterung, so groß geworden, daß einzelne Linien ganz im homogenen Kontinuum aufgegangen sind, so können wir das atomphysikalisch so auffassen, daß die betreffenden oberen Atomzustände nicht mehr gequantelt existieren. Für unsere Versuche bedeutet das, daß bei unseren Stoßentladungen in Wasserstoff von 30 Atm. Druck schon die dritte Quantenbahn des Atoms, nämlich der obere Zustand der H_α, sehr stark gestört ist, während die höheren Quantenbahnen $n > 3$ praktisch nicht mehr existieren.

Wie ich schon gelegentlich ausgeführt habe[2]), hängt diese Erscheinung sicher mit dem von Rausch v. Traubenberg und Mitarbeitern[3]) beobachteten Abbrechen der Balmerserie bei sehr großen äußeren elektrischen Feldern zusammen. Rausch v. Traubenberg und seine Mitarbeiter fanden nämlich bei Untersuchung des Starkeffekts höherer Ordnung an den Balmerlinien, daß die einzelnen Linienkomponenten nur bis zu einer gewissen maximalen Feldstärke existenzfähig sind und oberhalb dieser

[1]) Siehe A. Unsöld, ZS. f. Phys. **59**, 353, 1930.

[2]) Siehe Diskussionsbemerkung zum Königsberger Vortrag H. Rausch v. Traubenberg, Phys. ZS. **31**, 958, 1930.

[3]) H. Rausch v. Traubenberg, R. Gebauer u. G. Lewin, Die Naturwissensch. **18**, 417, 1930; ferner H. Rausch v. Traubenberg, Königsberger Vortrag, Phys. ZS. **31**, 958, 1930.

verschwinden. Die gefundenen Existenzgrenzen, die einen bemerkenswerten Unterschied zwischen den kurz- und langwelligen Komponenten derselben Linie aufweisen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Linie	Oberer Zustand $n=$	Existenzgrenze in Mill. Volt/cm	
		violette Komponente	rote Komponente
H_γ	5	1	0,7
H_δ	6	0,55	0,37
H_ε	7	0,33	0,20
H_ζ	8	0,18	0,12

Nehmen wir nun als Ursache unserer Druckverbreiterung einen interatomaren Starkeffekt, hervorgerufen im wesentlichen durch die Ionen in der Entladungsbahn, an, so müssen wir das Verschwinden einer Linie bei den Versuchen Rausch v. Traubenbergs gleichsetzen dem Aufgehen im homogenen Kontinuum bei unseren Versuchen[1]). Wir können dann aber aus Tabelle 1 Werte für die Größenordnung der mittleren elektrischen Feldstärke in unserer Entladungsbahn entnehmen. Bei Stoßfunken in 1 Atm. Druck ist H_ζ bereits völlig im Kontinuum verschwunden, H_ε noch nicht ganz, d. h. wir haben mit einer Feldstärke von 200000 Volt/cm zu rechnen. Bei 5 Atm. ist H_δ bereits verschwunden, wir haben also ein mittleres Feld von etwa 500000 Volt/cm. Das Verschwinden von H_β, das bei 30 Atm. eintritt, konnte Rausch v. Traubenberg auch bei einer Feldstärke von 1,4 Mill. Volt noch nicht beobachten, und zwar nicht einmal das der roten Komponenten. Wir müssen also bei 30 Atm. wohl mit einer mittleren Feldstärke von 2 Mill. Volt/cm rechnen.

Unter Benutzung dieser Werte können wir uns aber nun auch eine Vorstellung vom physikalischen Zustand unserer Entladungsbahn machen. In Verfolgung Starkscher[2]) Gedanken haben nämlich Debye[3]) und Holtsmark[4]) die interatomaren Felder berechnet, die durch die Wirkung von Ionen, neutralen Molekülen mit Dipolmoment und solchen mit Quadrupolmoment hervorgerufen werden. Beim Wasserstoff kommt, da H_2 kein Dipolmoment besitzt, nur die Wirkung von Ionen und Quadrupolen in

[1]) Solange wir nämlich nur sehr starke Verbreiterung durch ein inhomogenes elektrisches Feld haben, muß unser Kontinuum Intensitätsmaxima zeigen, kann also noch nicht homogen sein.

[2]) J. Stark, Elektr. Spektralanalyse chemischer Atome. Leipzig 1914.

[3]) P. Debye, Phys. ZS. **20**, 160, 1919.

[4]) J. Holtsmark, ebenda **20**, 162, 1919; Ann. d. Phys. **58**, 577, 1919.

Frage. Letztere bewirken bei 1 Atm. Druck ein elektrisches Feld von $1{,}3 \cdot 10^3$ Volt/cm, während wir bei 100%iger Ionisation ein mittleres Feld von $1{,}3 \cdot 10^6$ Volt/cm zu erwarten haben. Die Feldstärke wächst dabei mit dem Druck bei Quadrupolen mit $N^{4/3}$, wo N die Teilchenzahl pro Kubikzentimeter ist, bei Ionen dagegen mit $N^{2/3}$. Unsere bei 1 Atm. Druck gefundene Feldstärke von 200000 Volt/cm ist also durch eine 15%ige Ionisation der Entladungsbahn zu erklären, wobei der Betrag der Quadrupolmomente der Moleküle wegen seiner Kleinheit außer Betracht gelassen werden kann. Der an sich außerordentlich hohe Ionisierungsgrad von 15% ist bei der geringen Ausdehnung der Entladungsbahn und dem großen, im Augenblick des Durchbruchs wirksamen Energie durchaus verständlich. Bei Steigerung des Druckes auf 30 Atm. steigt nach obiger Formel die Feldstärke — gleichen Ionisationsgrad vorausgesetzt — um das $30^{2/3}$-fache, d. h. rund das Zehnfache; wir kommen also zu der schon aus Rausch v. Traubenbergs Versuchen gefolgerten Feldstärke von 2 Mill. Volt/cm.

Die Versuche Rausch v. Traubenbergs und seiner Mitarbeiter, auf die diese Überschlagsrechnungen sich stützen, haben nun in allen Einzelheiten — Größe der Existenzgrenzen der einzelnen Linien wie auch Unterschied zwischen den verschiedenen Komponenten — eine völlig befriedigende Erklärung gefunden durch wellenmechanische Rechnungen von Lanczos[1]) über den Verlauf der Eigenfunktion des H-Atoms in einem starken elektrischen Feld. Aus der errechneten längeren Existenzfähigkeit der tieferen Niveaus des aufgespaltenen Terms gegenüber den höheren folgert Lanczos eine Intensitätsschwächung und ein früheres Abbrechen der langwelligen Linienkomponenten.

Dieser letzte Effekt der Schwächung der langwelligen Komponenten läßt sich auch in unseren Druckaufnahmen feststellen, und zwar besonders klar bei der Linie H_β, bei nicht zu hohen Drucken, weil sonst durch die zunehmende Inhomogenität des Feldes die Effekte zu sehr verschmiert werden. Auf sämtlichen Aufnahmen von H_β zeigt sich nämlich am Ort der unverbreiterten Linie ein deutliches Intensitätsminimum, an das sich nach beiden Seiten Maxima anschließen, von denen das langwellige wesentlich niedriger ist als das kurzwellige. Dieses zentrale Minimum mit den beiden seitlichen Maxima haben schon Merton[2]) und Hulburt[3]) gefunden

[1]) C. Lanczos, Naturwissensch. **18**, 329, 1930; ferner ZS. f. Phys. **62**, 518, 1930; **65**, 431, 1930; **68**, 204, 1931.

[2]) R. T. Merton, Proc. Roy. Soc. **92**, 322, 1915.

[3]) E. O. Hulburt, Phys. Rev. **22**, 24, 1923.

und darauf hingewiesen, daß diese Kontur der verbreiterten H_β weitgehend dem „verschmierten" Starkeffekt-Aufspaltungsbild von H_β gleicht (p- und s-Komponenten übereinander gezeichnet), bei dem die Mittelkomponenten eine viel geringere Intensität besitzen und daher in dem durch die Inhomogenität des Feldes verschmierten Bilde als Intensitätsminimum erscheinen müssen. Fig. 5 zeigt eine Photometerkurve der verbreiterten H_β bei 1 Atm. Druck, bei der das langwellige Maximum ganz besonders geschwächt erscheint. Die ins Auge fallende Unsymmetrie findet durch die theoretisch geforderte Linienform am besten ihre Erklärung[1]). Daß auch quantitativ befriedigende Übereinstimmung besteht, läßt sich zeigen, wenn man aus der Breite des Intensitätsminimums nach der Wasserstoff - Starkeffekt - Aufspaltungsformel

$$\Delta\,\nu = \frac{3\,h\,F}{8\,\pi^2\,m\,e\,c}\,(n'\,s' - n\,s)$$

die wirksame Feldstärke F ausrechnet. Diese ergibt sich zu 150000 Volt/cm bei der Unmöglichkeit genauer Messung an dem „verschmierten" Bild, steht also mit unserer oben gemachten Abschätzung zu 200000 Volt/cm in genügender Übereinstimmung. Bei den Linien H_α, H_γ, H_δ ist eine so ausgeprägte Linienstruktur nach den Starkeffektbildern nicht zu erwarten und wird dementsprechend auch nicht gefunden.

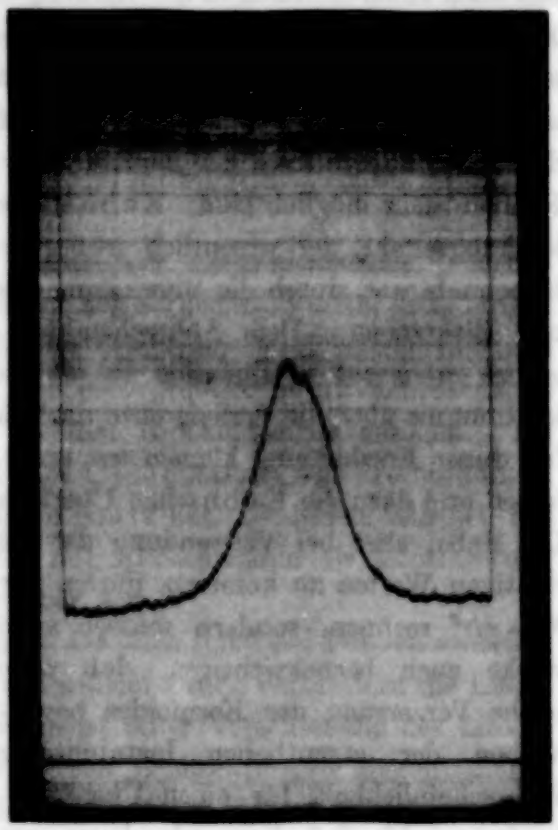


Fig. 5.
Photometerkurve von H_β bei 1 Atm.

Ist diese Deutung der Kontur von H_β richtig, so stützt das zugleich unseren Schluß, daß außer dem Starkeffekt keine weiteren Ursachen am Zustandekommen der Wasserstoffdruckerscheinungen *wesentlich* beteiligt

[1]) Daß es sich nicht, wie man beim ersten Blick glauben könnte, um eine Selbstumkehr handeln kann, ist klar, weil eine Ausnahmestellung der H_β vor den anderen Balmerlinien nicht zu verstehen wäre, ganz abgesehen von anderen, gegen Selbstumkehr sprechenden Gründen.

sind, weil sonst die Intensitätsverteilung der verbreiterten Linie nicht so deutlich dem Starkeffektbild entsprechen könnte.

Unser Druckkontinuum steht aber auch in Zusammenhang mit einer weiteren interessanten Erscheinung, nämlich dem Verhalten der letzten Serienlinien vor einer Seriengrenze bei Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes, wie es kürzlich von Kuhn[1]) untersucht worden ist, und das uns noch einen Einblick in die Wirkung des Feldes auf das Atom gestattet. Kuhn fand nämlich, daß die $K\alpha$-Absorptionsserie bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes vor der Seriengrenze abbrach, und nahm zur Erklärung an, daß jenseits des Abstandes r vom Kern, in dem das Kernfeld e/r^2 gerade durch das äußere Feld der Feldstärke F kompensiert wird, keine stabilen Bahnen mehr möglich sind. Kuhn deutete den von ihm gefundenen Auslöschungseffekt, der wesentlich größer als der nach der Formel $r = \sqrt{e/F}$ berechnete war, durch die Mitwirkung eines inhomogenen Feldes von Ionen und Elektronen. Dem Abbrechen der Absorptionsserie vor der Seriengrenze entspricht in Emission das oft beobachtete Übergreifen des Grenzkontinuums über die Seriengrenze nach langen Wellen zu[2]). Als Extremfall dieser Erscheinung können wir unser Druckkontinuum also auch auffassen und dazu die Kuhnschen Überlegungen auf das H-Atom anwenden. Um dabei aber bei Verwendung der früher berechneten Feldstärken zu richtigen Werten zu kommen, dürfen wir nicht mit der einfachen Formel $F = e/r^2$ rechnen, sondern müssen außer der Inhomogenität der Feldstärke auch berücksichtigen, daß durch die hohen Feldstärken eine solche Verzerrung des Kernfeldes bewirkt wird, daß auch vor dem Erreichen der eigentlichen Instabilitätsgrenze die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit für einen Übergang ins Kontinuum schon sehr groß werden wird[3]), daß dieses also lange vor der durch die einfache Formel gegebenen Instabilitätsgrenze beginnen muß. Die wellenmechanische Behandlung dieser Frage aber bringen die schon erwähnten Arbeiten von Lanczos, deren Ergebnisse mit Rausch v. Traubenbergs experimentellen Werten gut übereinstimmen.

Die Starkeffekterscheinungen Rausch v. Traubenbergs, die Kuhnschen Beobachtungen über das Abbrechen von Absorptionsserien, das Übergreifen des Grenzkontinuums über die Seriengrenze und schließlich die von uns beobachtete Entwicklung des Druckkontinuums sind also nur verschiedene Auswirkungen der gleichen Ursache, nämlich der Be-

[1]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **61**, 805, 1930.
[2]) Siehe Bericht l. c. S. 4.
[3]) Siehe z. B. G. Wentzel, Phys. ZS. **31**, 1006, 1930.

einflussung des H-Atom-Kernfeldes durch äußere (Rausch v. Traubenberg, Kuhn) oder interatomare elektrische Felder.

Daß in Flüssigkeiten interatomare elektrische Felder von mindestens der gleichen Größenordnung wie die hier besprochenen vorkommen, haben kürzlich Reichardt und Bonhoeffer[1]) gezeigt, die das Absorptionsspektrum von Lösungen von Hg-Atomen in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchten und dabei eine Aufspaltung der Hg-Linie 2537 Å in zwei verbreiterte Komponenten feststellten. Aus der Größe dieser Aufspaltung wurde bei Lösung von Hg in H_2O auf eine wirksame mittlere Feldstärke von 33 Millionen Volt/cm geschlossen, während die Verbreiterung der Komponenten als Zeichen beginnender Molekülbildung im Sinne Oldenbergs aufgefaßt wird.

6. Druckveränderungen im Spektrum der Elektrodenmetalle. Neben dem Spektrum des Füllgases tritt namentlich bei den Stoßfunkenentladungen stets in ziemlicher Intensität auch das Spektrum des Elektrodenmetalls auf. Es seien deshalb auch die hier beobachteten Druckveränderungen beschrieben und einige Schlüsse aus den Beobachtungen gezogen. Als Elektrodenmaterial diente Fe, Al und Cu. Spektren von Verbindungen von Füllgas und Metall wurden nur in einem Falle gefunden, nämlich das AlH-Spektrum, das bei Aufnahmen mit Al-Elektroden als Überlagerung des Druckkontinuums deutlich sichtbar war.

Das beobachtete Fe-Spektrum ist das auch sonst bei Funken zwischen Eisenelektronen auftretende. Bei steigendem Druck verbreitern die Linien mit wenigen Ausnahmen, und zwar meist unter Verschiebung des Linienschwerpunktes nach Rot, was mit älteren Beobachtungen übereinstimmt. Eine ganze Anzahl von Linien, die sich auf das Gebiet 3400 bis 4000 Å konzentrieren, zeigen Selbstumkehr. Da die betreffenden Linien meist besonders stark verbreitern, erscheint bei hohem Druck die selbstumgekehrte Linie oft geradezu als Absorptionslinie auf hellem Grunde. Im Aluminiumspektrum treten Linien des Al I, Al II und Al III auf. Sie verbreitern wesentlich stärker als die Fe-Linien; die Verbreiterung erfolgt wiederum meist unsymmetrisch nach Rot. Selbstumkehr zeigen nur zwei Linien, und zwar 3961 und 3944 Å, die Resonanzlinien des Al-Bogenspektrums $2\,^2S_{1/2} \rightarrow 1\,^2P_{1/2,\,3/2}$. Das Auftreten der AlH-Banden wurde schon erwähnt. Die scharfen Linien im Spektrum sind Linien von Verunreinigungen mit Ausnahme der intensiven Linie 3900,6 Å, die durch den Übergang $3\,^1D \rightarrow 2\,^1P$ des Al II zustande kommen soll. Es ist völlig unverständlich,

[1]) H. Reichardt u. K. T. Bonhoeffer, ZS. f. Phys. **67**, 780, 1931.

weshalb gerade diese Linie scharf bleiben soll, sie kann aber auch nicht als Verunreinigungslinie gedeutet werden, da dann die intensive Al II-Linie selbst fehlte, auch ist keine Andeutung einer weiteren Linie in der fraglichen Gegend zu finden. Die Frage muß also zunächst offen gelassen werden.

Beim Kupfer liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Aluminium. Alle Linien verbreitern mit wachsendem Druck; die scharf bleibenden Linien gehören Verunreinigungen (Bi, Sn und Sb) an. Selbstumkehr zeigen wieder nur die beiden Resonanzlinien $2\,^2P_{1/2\,3/2} \rightarrow 1\,^2S_{1/2}$ mit den Wellenlängen 3247,55 und 3273,97 Å. Zwischen den verbreiterten Linien erscheint bei wachsendem Druck ein kontinuierlicher Grund, in dem die Linien selbst schließlich aufzugehen scheinen. Fig. 6 zeigt eine Aufnahme

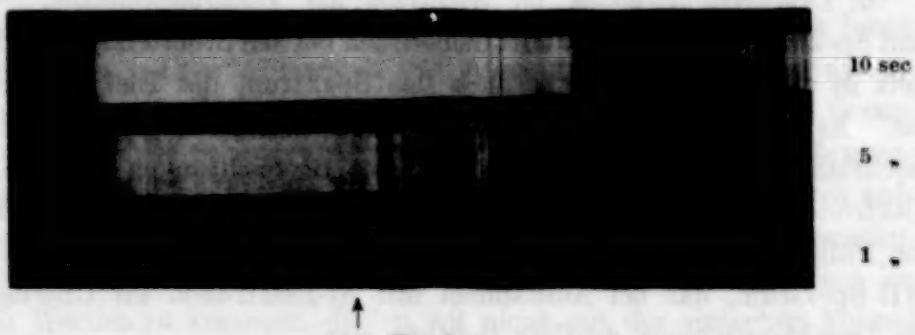


Fig. 6.

Der kurzwellige Teil des Balmerspektrums mit Cu-Linien und kontinuierlichem Grund bei 30 Atm. (Der Pfeil zeigt die Grenze der Balmerserie an.)

des violetten Endes des Spektrums bei 30 Atm. Druck, in dem das Verhalten deutlich sichtbar ist. Die mit drei verschiedenen Belichtungszeiten (1^s, 5^s und 10^s) aufgenommenen Spektren zeigen, daß der kontinuierliche Grund gleichzeitig mit den Linien auftritt. Um die Erscheinungen an den gewöhnlichen verbreiternden wie auch an den gleichzeitig selbstumkehrenden Linien genauer verfolgen zu können, wurde die Gruppe der beiden Resonanzlinien 3247 und 3273 Å sowie der beiden benachbarten Linien 3298 und 3307 Å auf den verschiedenen Platten photometriert. Fig. 7 zeigt einige der Kurven, und zwar für die Drucke 1, 10, 20 und 30 Atm. Bei 1 Atm. sind die Linien noch gut scharf; bei 10 Atm. hat die Schärfe schon erheblich nachgelassen, die Resonanzlinien zeigen deutliche Selbstumkehr. Bei 20 bis 30 Atm. vertiefen sich die selbstumgekehrten Linien zu richtigen Absorptionslinien, während die Emissionslinien schließlich nur noch als breite, niedrige Zacken aus dem sehr intensiv gewordenen kontinuierlichen Grund herausragen.

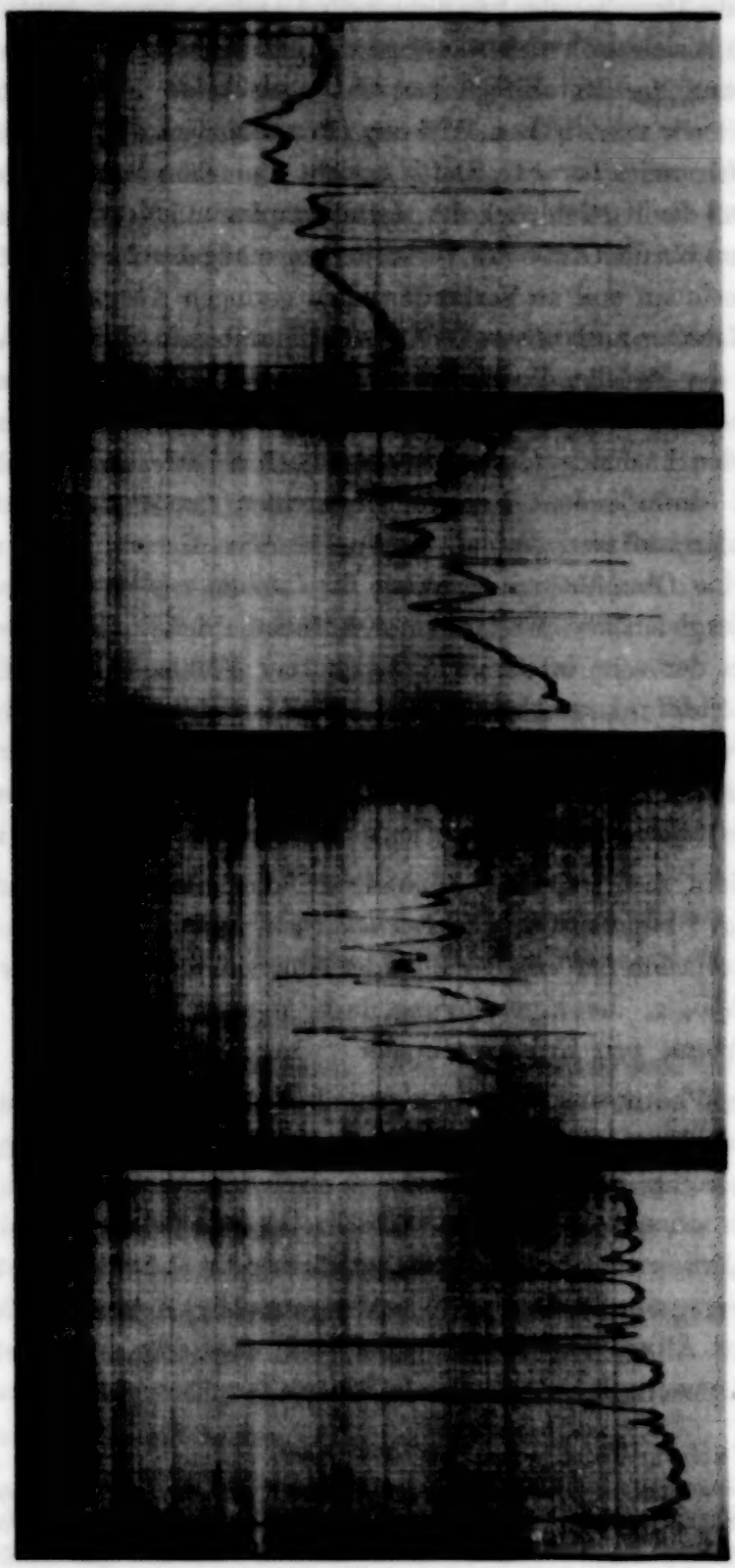


Fig. 7.
Druckverbreiterungen und Selbstumkehr von Cu-Linien.

Über die Ursachen des hier einwandfrei nachgewiesenen kontinuierlichen Grundes läßt sich noch nichts aussagen. Auch über die Ursachen der Druckverbreiterung der Metallinien herrscht noch keine Klarheit, obwohl sie sicher auf einer spezifischen Wirkung (Resonanzwirkung) der gleichartigen Atome aufeinander beruht. Dafür spricht die schon länger bekannte Tatsache[1]), daß der Partialdruck des Metalldampfes und nicht der Gesamtdruck in der Röhre für die Größe der Verbreiterung maßgebend ist[2]). Mit diesem an Absorptionslinien und an Verbreiterungen geringen Ausmaßes gewonnenen Ergebnis stimmen auch unsere Versuche bestens überein. Erstens nämlich sind die Linien der Metalle, die als Verunreinigungen in den Elektrodenmetallen vorhanden sind und deren Partialdruck infolgedessen klein sein muß, auch bei den höchsten Gesamtdrucken noch scharf. Weiter aber finden wir einen auffallenden Unterschied in der Größe der Verbreiterung der Cu-Linien auf zwei Aufnahmen von 10 Atm. Gesamtdruck, von denen die eine, eine Glimmbogenaufnahme, die Cu-Linien sehr wenig verbreitert zeigt im Vergleich zur zweiten, einer Aufnahme der Stoßfunkenentladung. Da nun in der sehr intensiven, mit starker Elektrodenzerstäubung verbundenen Stoßfunkenentladung der Metalldampfdruck sicher viel größer ist als in den schwachen, nur mit geringer Wärmeentwicklung verbundenen Glimmlichtbogen, stimmt auch dieser Befund gut überein mit dem Schluß, daß die Metallinienverbreiterung eine Eigendruckverbreiterung ist.

Nachdem dies feststeht, können wir aber noch einiges aus unseren Kurven Fig. 7 herauslesen. Die *Intensität* von Emissions- und Absorptionslinien ist natürlich nur von der *Zahl* der emittierenden bzw. absorbierenden Atome abhängig, die *Verbreiterung* dagegen vom *Partialdruck*, d. h. von der Zahl Atome pro Kubikzentimeter.

Unsere Photometerkurven zeigen also, daß in der Entladungsbahn selbst die dort natürlich leuchtenden Atome bei steigendem Gesamtdruck auch einen immer höheren Partialdruck erreichen, was die Druckverbreiterung der Emissionslinien bewirkt. Gleichzeitig aber ist die Entladungsbahn bei hohem Druck umgeben von einer anscheinend recht ausgedehnten Wolke von absorbierendem Cu-Dampf (tiefe Absorptionslinien zeigen große Zahl absorbierender Atome an), deren Partialdruck aber sehr gering ist, was die auch bei 30 Atm. noch ausgezeichnete Schärfe der Absorptionslinien beweist.

---

[1]) L. Waibel, ZS. f. Phys. **53**, 459, 1929.

[2]) Im Gegensatz zur Metallinienverbreiterung ist die Balmerlinienverbreiterung nach Versuchen von Hulburt (l. c.) (Mischung von H und He), die ich bei Mischung mit N_2 bestätigen konnte, vom *Gesamtdruck* abhängig, was mit der Deutung als Starkeffekt in bester Übereinstimmung steht.

Das Überraschende dabei ist aber, daß der Partialdruck des Metalldampfes in der Entladungsbahn nach Fig. 7 vom Gesamtdruck in der Röhre abhängig ist. Verständlich wäre nur eine Abhängigkeit von der (druckabhängigen) Energie des einzelnen Stromstoßes, der die Stärke der Elektrodenzerstäubung bedingt, eine Abhängigkeit also von den elektrischen Bedingungen. Daß aber nicht diese, sondern tatsächlich der Gesamtdruck für die Verbreiterung verantwortlich ist, läßt sich durch einen Versuch beweisen.

Da die einzelnen Gase nämlich verschiedene Werte der Zündspannung besitzen, erhalten wir bei Verwendung verschiedener Füllgase auch bei verschiedenen Drucken gleiche elektrische Bedingungen und umgekehrt. So haben wir beispielsweise bei 1 mm Elektrodenabstand bei H_2 von 30 Atm. und N_2[1]) von 10 Atm. Druck die gleiche Zündspannung und, wie die Rechnung mit den in diesem Druckbereich allerdings nur ungenau bekannten Werten ergibt, auch die gleiche Größe der elektrischen Stoßfunktion, d. h. wir werden auch eine zum mindesten sehr ähnliche Gestalt der Stromkurve erwarten dürfen. Ein Blick auf die Aufnahmen zeigte aber sofort, daß die Cu-Linien bei 30 Atm. H_2-Druck völlig anders aussehen als bei 10 Atm. N_2-Druck, dagegen zeigen die Linien auf Aufnahmen gleichen Gasdrucks H_2, N_2 und CO_2 stets annähernd die gleiche Verbreiterung und gleiche Stärke der Selbstumkehr. Wir schließen also, daß tatsächlich der Druck und nicht die durch die Drucksteigerung veränderten elektrischen Bedingungen es sind, die die beobachteten Erscheinungen an den Cu-Linien bewirken. Eine Erklärung für diese Erscheinung fehlt bisher.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Konstruktion einer Stahldruckröhre beschrieben, die es gestattet, Funkenentladungen in Gasdrucken bis zu 100 Atm. zu beobachten.

2. Die charakteristischen Eigenschaften der auftretenden Stoßfunkenentladung werden beschrieben.

3. Es wird das Balmerspektrum des Wasserstoffs bei Drucken zwischen 1 und 30 Atm. aufgenommen und die Druckverbreiterungen sowie der Übergang in das sogenannte Druckkontinuum untersucht.

4. Es wird gezeigt, daß die Annahme eines interatomaren Starkeffektes alle Beobachtungen am besten erklärt.

---

[1]) Druckversuche, wie die hier beiWasserstoff beschriebenen, wurden auch bei einigen anderen Gasen ausgeführt, doch liegen die Verhältnisse dort so viel komplizierter, daß einwandfreie Schlüsse noch nicht gezogen werden konnten.

5. Durch Vergleich mit Starkeffektuntersuchungen von Rausch v. Traubenberg und Mitarbeitern wird die wirksame mittlere interatomare Feldstärke zu 200000 Volt/cm (1 Atm.) bis 2 Mill. Volt/cm (30 Atm.) abgeschätzt, was einer 15%igen Ionisation der Entladungsbahn entspricht.

6. Es werden die Druckverbreiterungen in den durch Zerstäubung der Elektrodenmetalle entstehenden Metalldampfspektren beschrieben und an einigen Cu-Linien der Verlauf der Verbreiterung und der Selbstumkehr photometrisch verfolgt.

7. Bei hohen Drucken tritt zwischen den Cu-Linien ein deutlicher kontinuierlicher Untergrund auf.

8. Aus verschiedenen Beobachtungen folgt, daß die Metallinienverbreiterung vom Partialdruck des Metalldampfes abhängig ist.

9. Es wird nachgewiesen, daß der Metalldampfpartialdruck in der Entladungsbahn vom Gesamtdruck in der Röhre abhängig ist.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Institut von Herrn Professor Bodenstein, dem ich für die Unterstützung der Arbeit durch Bereitstellung der Institutsmittel herzlichst danke. Ich danke ferner der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Berlin, Physikal.-Chem. Institut der Universität, April 1931.

Zur Anisotropie der Magnetisierung ferromagnetischer Einkristalle.

Von **F. Bloch** und **G. Gentile** in Leipzig.

(Eingegangen am 7. Mai 1931.)

Die magnetische Wechselwirkung der Elementarmagnete in ferromagnetischen Einkristallen wird untersucht. Es wird gezeigt, daß für hexagonale Kristalle die magnetische Dipolwechselwirkung der Spins untereinander in erster Näherung und die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn in zweiter Näherung die empirische Abhängigkeit der Energie von der Magnetisierungsrichtung gibt. Bei kubischen Kristallen hingegen wird sie durch die Spinwechselwirkung in erster oder die Spin-Bahn-Wechselwirkung in vierter Näherung gegeben. Eine Abschätzung zeigt, daß dies auch die beobachtete Größenordnung der Effekte richtig wiedergibt.

Einleitung. Die Quantenmechanik erklärt das Weisssche, für das Zustandekommen des Ferromagnetismus notwendige innere Feld durch die Austauschenergien, die zwischen den Elektronen wirken[1]). Auf diese Weise erhält man zwar eine Erklärung dafür, daß sich Ferromagneten schon in äußerst schwachen Magnetfeldern bis zur Sättigung magnetisieren, aber man versteht so nicht, warum es in Einkristallen, je nach der Orientierung der Achsen, Richtungen „leichtester Magnetisierbarkeit" gibt, derart, daß man, wenn man den Kristall in einer anderen Richtung magnetisieren will, beträchtliche Felder braucht, um die Magnetisierung aus ihrer energetisch meistbegünstigten Orientierung herauszudrehen. Ihrem Wesen nach sagt nämlich die Austauschenergie nur etwas über den Symmetriecharakter der Eigenfunktionen, aber nichts über die Orientierung der Spins aus, und um eine energetische Anisotropie zu erhalten, wird man daher wesentlich die *magnetischen* Kräfte im Innern eines Kristalls untersuchen müssen.

Die Verhältnisse lassen sich mit denen beim Heliumatom in Analogie setzen: Während die Austauschkräfte bei letzterem die Aufspaltung zwischen Ortho- und Paratermen bewirken (Aufspaltung zwischen $2\,P$ und $2\,p$ $\sim 2000\ \mathrm{cm}^{-1}$), aber etwa die Orientierung der Spins gegen die Bahn offenlassen, gibt die Spin-Bahnwechselwirkung zur Feinstrukturaufspaltung Anlaß und wird durch magnetische Kräfte hervorgerufen. Sie beträgt z. B. beim Orthoheliumtriplett $2\,p \sim 1\ \mathrm{cm}^{-1}$, ist also etwa 1000mal kleiner als die Ortho-Paraaufspaltung. Wir werden im folgenden die Richtungsabhängigkeit bei Ferromagneten in Analogie zur Feinstrukturaufspaltung beim Helium behandeln; dann werden wir erwarten, daß man, um in einer

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.

Richtung schwerer Magnetisierbarkeit zu magnetisieren, Felder braucht, die ebenfalls etwa 1000mal kleiner sind, als das durch den Austausch bedingte Weisssche Feld. Empirisch sind diese Felder (z. B. beim Kobalt) $\sim 10^4$ Gauß, und das zeigt schon, daß die magnetischen Kräfte für die Anisotropie der Ferromagneten in der Tat größenordnungsmäßig das Richtige liefern werden, da ja das Weisssche Feld von der Größenordnung 10^7 Gauß ist[1]).

Es würde nun naheliegen, die magnetischen Kräfte als kleine Störung neben den Austauschkräften zu berücksichtigen. Dies geht aber deshalb nicht ohne weiteres, weil die von den Austauschkräften herrührenden Energiedifferenzen des ungestörten Systems für einen hinreichend großen Kristall beliebig klein werden, so daß die magnetischen Kräfte bei schwachen äußeren Feldern eine wesentliche und im einzelnen nicht einfach zu überblickende Rolle spielen. Einfach werden die Verhältnisse erst, wenn man ein so starkes äußeres Feld annimmt ($> 10^4$ Gauß), daß man ihm gegenüber die innern magnetischen Kräfte als kleine Störung ansehen und annehmen darf, daß seine Orientierung mit der der Magnetisierung zusammenfällt. Wir wollen hier untersuchen, wie die von den inneren magnetischen Kräften herrührende zusätzliche Energie von der Richtung des äußeren Magnetfeldes und damit der Magnetisierung gegen die Kristallachsen abhängt.

In gewissem Sinne sind freilich die hier erhaltenen Resultate trivial; sobald man nämlich weiß, in welcher Potenz die Richtungskosinus der Magnetisierung in die Störungsenergie eingehen, folgt immer schon aus Symmetriegründen ihre Winkelabhängigkeit bis auf einen Proportionalitätsfaktor. Um letzteren abzuschätzen und dabei einen genaueren Einblick in den Mechanismus der magnetischen Wechselwirkung zu erhalten, sind aber die folgenden Rechnungen vielleicht doch von einigem Interesse.

§ 1. Allgemeine Form der Wechselwirkung. Für das ungestörte System (Austausch + äußeres Magnetfeld) nehmen wir mit Heisenberg (l. c.) das Heitler-Londonsche Modell des Kristallgitters und zwar für den einfachsten Fall eines s-Elektrons pro Atom. Ferner beschränken wir uns in der Kenntnis der Eigenfunktionen auf die nullte Näherung, d. h. wir vernachlässigen in der Berechnung der magnetischen Energie Austauschglieder gegenüber solchen, wo jedes Elektron am selben Atom bleibt. Schließlich nehmen wir noch an, daß wir uns in der Nähe der Sättigungs-

[1]) R. Powell, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 812, 1930, hat zur Erklärung der Richtungsabhängigkeit ein inneres magnetisches Feld eingeführt, indessen scheint uns seine Ursache nicht ganz richtig erkannt zu sein.

magnetisierung für $T = 0$ befinden; dann lassen sich nämlich die Eigenfunktionen nullter Näherung explizit angeben und wir können mit ihrer Hilfe ohne große Mühe die für unsere Störungsrechnung nötigen Matrixelemente bestimmen.

Wenn alle Atome sich im Grund-(s)-Zustand befinden, haben die Eigenfunktionen nullter Näherung die Form[1])

$$\psi_{(k)}(\sigma_1 \cdots \sigma_N, x_1 \cdots x_N) = \sum_{(f)} a_{(k)}(f)\, \psi(f, \sigma_1 \cdots \sigma_N, x_1 \cdots x_N), \qquad (1)$$

wo $\psi(f) = \psi(f_1 \ldots f_r)$ diejenige in sämtlichen Elektronen antisymmetrische Funktion ist, bei der sich an den Atomen $f_1 \ldots f_r$ antiparallel, an den übrigen parallel zum äußeren Feld orientierte Spins befinden. Die Koeffizienten $a_{(k)}(f)$ lauten angenähert (für kleine Werte von r)

$$a_{(k)}(f) = a_{(k_1 \cdots k_r)}(f_1 \cdots f_r) = \frac{1}{\sqrt{N^r \cdot N!}} \sum_{P(k)} e^{\frac{2\pi i}{G}(k_1 f_1 + k_2 f_2 + \cdots + k_r f_r)}, \qquad (2)$$

wobei über alle Permutationen der $k_1 \ldots kr$ zu summieren ist und z. B. $k_1 f_1$ für $k_1 f_1 + l_1 g_1 + m_1 h_1$ steht. (k_1, l_1, m_1 sind ganze positive Zahlen $\leqq G$, wo $G^3 = N$, der Gesamtzahl der vorhandenen Atome ist und die Zahlen $f_1 g_1 h_1$ bezeichnen einen bestimmten Gitterpunkt.)

Außer den Eigenfunktionen (1), bei denen angenommen ist, daß jedes Atom sich im Grundzustand befindet, brauchen wir später noch diejenigen Eigenfunktionen nullter Näherung, bei denen ein oder zwei Atome angeregt sind. Sie lauten angenähert, wenn ein Atom angeregt ist:

$$\psi_{(k, x^t)} = \psi_{(k_1 \cdots k_r, x^t)} = \sum_{(f f^t)} a_{(k, x^t)}(f, f^t)\, \psi(f, f^t)(\sigma, x) \qquad (3\,a)$$

wo

$$a_{(k, x^t)}(f, f^t) = a_{(k_1 \cdots k_r, x^t)}(f_1 \cdots f_r f^t) = \frac{1}{\sqrt{N^{r+1} \cdot N!}} \sum_{P(k)} e^{\frac{2\pi i}{G}(k_1 f_1 + \cdots + k_r f_r + x^t f^t)}$$

und t den Zustand des angeregten Atoms, f^t seine Stelle im Gitter x^t eine ganze Zahl bedeutet. $\psi(f, f') = \psi(f_1 \ldots f_2, f^t)$ entsteht genau auf dieselbe Weise durch Antisymmetrisieren in den Elektronen, wie $\psi(f_1 \ldots f_r)$ in l. c., nur hat man an der Stelle f^t statt der Grund- die angeregte Eigenfunktion des Atoms zu setzen. Analog, wenn zwei Atome in den Zuständen t und t' angeregt sind:

$$\left.\begin{aligned} \psi_{(k, x^t x^{t'})} &= \sum_{(f, f^t f^{t'})} a_{(k, x^t x^{t'})}(f, f^t f^{t'})\, \psi(f, f^t f^{t'}), \\ a_{(k, x^t x^{t'})}(f, f^t f^{t'}) &= \frac{1}{\sqrt{N^{r+2} \cdot N!}} \sum_{P(k)} e^{\frac{2\pi i}{G}(k_1 f_1 + \cdots + k_r f_r + x^t f^t + x^{t'} f^{t'})}. \end{aligned}\right\} \quad 3\,b$$

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **61**, 206, 1930.

Man beweist (3a) und (3b) ganz ähnlich wie (1), indem man bedenkt, daß infolge elektrischer Wechselwirkung zwei Atome nicht nur ihren Spin, sondern auch ihren Anregungszustand durch Resonanz vertauschen können. Wegen der (angenähert) für jeden Spin und für jedes angeregte Atom zyklischen Form der Säkulargleichung [vgl. Gleichung (7), l. c.] kann man also die angeregten Zustände des Gitters durch Angabe der Wellenzahlen $k_1 \ldots k_r$ und $\varkappa^l$, $\varkappa^{l'}$ der „Spin-" bzw. „Anregungswellen" beschreiben.

Die magnetische Störungsenergie lautet[1])

$$\left.\begin{aligned} \Delta H = \sum_{i,j} \frac{e^2 Z}{2mc^2} \frac{[\mathfrak{r}_{ij}\, \mathfrak{v}_j]}{r_{ij}^3} \mathfrak{s}_j &= U_1, \\ + \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{2mc^2} \frac{[\mathfrak{r}_{jj'}, 2\mathfrak{v}_{j'} - \mathfrak{v}_j]}{r_{jj'}^3} \mathfrak{s}_j &= U_2, \\ + \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{2mc^2} \frac{-3(\mathfrak{s}_j \mathfrak{r}_{jj'})(\mathfrak{s}_{j'} \mathfrak{r}_{jj'}) + (\mathfrak{s}_j \mathfrak{s}_{j'}) r_{jj'}^2}{r_{jj'}^5} &= U_3, \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

wobei der Summationsindex i die verschiedenen Kerne mit den Ladungszahlen Z, die Indizes j, j' die verschiedenen Elektronen durchlaufen sollen. Die erste Summe rührt von der Bewegung gegenüber den Kernen, die zweite von der Bewegung der Elektronen gegeneinander, die dritte von der Wechselwirkung der Spins her; $\mathfrak{v}_j$ und $\mathfrak{s}_j$ sind Geschwindigkeits-, bzw. Spinimpulsmomentvektor des j-ten Elektrons.

Wir gehen nun dazu über, den durch (4) bewirkten Energiezuwachs mittels der Eigenfunktionen (1), (2) und (3) für verschiedene Fälle zu berechnen und dabei den verschiedenen Einfluß der Glieder U_1, U_2 und U_3 zu untersuchen.

Zunächst ist zu bemerken, daß die Glieder U_1 und U_2, die die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn der Elektronen enthalten, in erster Näherung keinen Beitrag liefern. Dazu müßte nämlich der mittlere Bahnimpuls der Elektronen von Null verschieden sein, was nach Ausweis des Barnett- und Einstein-de Haas-Effektes nicht der Fall ist. Ferner werden wir später sehen, daß in *kubischen* Kristallen auch U_3 wegen der besonderen Symmetrieverhältnisse in erster Näherung keinen Beitrag liefert; um hier überhaupt eine energetische Anisotropie zu erhalten, muß man bis zur zweiten Näherung gehen, und wir wollen daher zunächst den einfacheren Fall der hexagonalen Kristalle (Co, Pyrrhotin) betrachten.

§ 2. Hexagonale Kristalle. a) Erste Näherung. Nach dem Obigen dürfen wir hier U_1 und U_2 weglassen, und es handelt sich also nur um die

[1]) Vgl. z. B. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **39**, 499, 1926.

Berechnung des Mittelwerts der Spinwechselwirkung U_3. Nach (2) und (4) ist die magnetische Energie in erster Näherung

$$(\Delta H_1)_{(k)} = \sum_{\sigma_1 \cdots \sigma_N} \int \overline{\psi}_{(k)}\, U_2\, \psi_{(k)}\, d\tau_1 \ldots d\tau_N$$

$$= \sum_{(f)} \sum_{(f')} \overline{a_{(k)}(f)}\, a_{(k)}(f') \sum_{\sigma_1 \cdots \sigma_N} \int \overline{\psi(f)}\, U_3\, \psi(f')\, d\tau_1 \cdots d\tau_N,$$

wobei die dritte Summe über die beiden Werte der Spinvariabeln sämtlicher Elektronen, das Integral über ihre Konfiguration zu erstrecken ist. Da der Operator U_3 nur die Produkte der Spinoperatoren je *zweier* Elektronen enthält und Austauschglieder vernachlässigt werden sollen, liefert die dritte Summation nur dann nicht Null, wenn entweder

$$(f) = (f'), \quad \text{d. h.} \quad f_1 = f_1', \quad f_2 = f_2', \ldots f_r = f_r'$$

oder $f_1 \ldots f_r$ aus $f_1' \ldots f_r'$ dadurch hervorgeht, daß ein paralleler mit einem antiparallel orientierten Spin vertauscht wird. Der von diesen letzteren Gliedern herrührende Beitrag zur Energie hängt in nicht ganz einfacher Weise von den Quantenzahlen $k_1 \ldots k_r$ ab; wir wollen ihn hier vernachlässigen, was um so mehr gestattet ist, je näher die Magnetisierung ihrem Wert am absoluten Nullpunkt ist. Während nämlich hierbei der von den ersten Gliedern herrührende Beitrag sich einem endlichen Grenzwert nähert, geht der letztere mit abnehmender Zahl der antiparallel orientierten Spins, d. h. mit abnehmendem r nach Null. Immerhin ist es bemerkenswert, daß die Energiestörung nicht nur von s, d. h. vom Termsystem abhängt, sondern auch innerhalb desselben für verschiedene stationäre Zustände verschieden ausfällt.

Wir setzen also

$$(\Delta H_1)_{(k)} \simeq \sum_{(f)} |a_{(k)}(f)|^2\, U_3(f_1 \cdots f_r). \tag{5}$$

Hier ist

$$U_3(f_1 \cdots f_r) = \sum_{\sigma_1 \cdots \sigma_N} \int \overline{\psi}(f)\, U_3\, \psi(f)\, d\tau_1 \cdots d\tau_N$$

bei Vernachlässigung der Austauschglieder einfach die Wechselwirkung von Dipolen, die nach Maßgabe der Zahlen $f_1 \ldots f_r$ und der Atomeigenfunktionen über das Gitter verteilt sind[1]). Sie hängt in komplizierter Weise von der Verteilung $(f_1 \ldots f_r)$ ab, was eine exakte Diskussion des Ausdrucks (5) außer für $r = 0$ sehr erschwert. Wir begnügen uns daher zunächst mit diesem Falle, wo alle Spins parallel orientiert sind.

[1]) Daß die Eigenfunktionen $\psi(f) = \psi(f_1 \cdots f_r)$ in den Elektronen antisymmetrisch sind, spielt hier keine Rolle. Die sämtlichen Permutationen der Elektronen geben nämlich denselben Mittelwert von U_3 und werden durch den Normierungsfaktor $1/\sqrt{N!}$ in (2) berücksichtigt.

Da wir an jedem Atom nur ein Elektron annehmen, dürfen wir die Summation über die Elektronenindizes j, j' in U_3 als eine Summation über die Atome auffassen. Wir führen sie so aus, daß wir zuerst j festhalten und über j' summieren. Dabei teilen wir die Summe in zwei Teile ein durch eine Kugel, die mit einem hinreichend großen Radius um den Punkt j geschlagen wird. Der erste Teil bezieht sich auf alle Atome, die innerhalb der Kugel liegen, der zweite auf die Atome außerhalb. Für diesen zweiten Teil kann man in guter Näherung $\mathfrak{r}_{jj'}$ durch den Abstand der *Kerne* ersetzen, und außerdem die Summe durch ein Integral. Man erhält von ihm herrührend dann in bekannter Weise

$$N\mu M\left[\frac{4\pi}{3}-\gamma\right],$$

wo μ das Bohrsche Magneton, M die Magnetisierung pro Volumeneinheit und γ den sogenannten „entmagnetisierenden Faktor", der von der Form des Kristalls abhängt, bedeuten. Für eine Kugel ($\gamma = 4\pi/3$) verschwindet er.

Zur Berechnung des zweiten Teiles führen wir drei Einheitsvektoren $\mathfrak{i}_1$, $\mathfrak{i}_2$, $\mathfrak{i}_3$ ein, von denen der erste in Richtung der hexagonalen Achse, die anderen zwei senkrecht dazu und unter einem Winkel von 120° gegeneinander weisen mögen. Der Einheitsvektor in Richtung des äußeren Feldes, d. h. der Magnetisierung, sei gegeben durch

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{h} &= h_1\mathfrak{i}_1 + h_2\mathfrak{i}_2 + h_3\mathfrak{i}_3,\\ \mathfrak{h}^2 &= h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 - h_2h_3 = 1.\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Dann ist der erste Teil der Summe

$$S_1 = \mu^2 \sum_{j'} \overline{\frac{1}{r_{jj'}^5}\{-3(\mathfrak{h}\mathfrak{r}_{jj'})^2 + r_{jj'}^2\}}, \tag{7}$$

wobei die Summation über die Atome innerhalb der geschlagenen Kugel erstreckt wird und der Querstrich Integration über den Konfigurationsraum der Elektronen an den Atomen j und j' bedeuten soll. Wir setzen

$$\mathfrak{r}_{jj'} = r_{jj'1}\mathfrak{i}_1 + r_{jj'2}\mathfrak{i}_2 + r_{jj'3}\mathfrak{i}_3.$$

Dann wird

$$(\mathfrak{h}\mathfrak{r}_{jj'}) = h_1r_{jj'1} + h_2r_{jj'2} + h_3r_{jj'3} - \tfrac{1}{2}(h_2r_{jj'3} + h_3r_{jj'2}),$$
$$r_{jj'}^2 = r_{jj'1}^2 + r_{jj'2}^2 + r_{jj'3}^2 - r_{jj'2}r_{jj'3}.$$

Sei nun

$$\sum_{j'}\overline{\left(\frac{r_{jj'1}^2}{r_{jj'}^5}\right)} = A, \qquad \sum_{j'}\overline{\left(\frac{r_{jj'3}^2}{r_{jj'}^5}\right)} = B.$$

Dann ist aus Symmetriegründen

$$\sum_{j'} \overline{\left(\frac{r_{jj'2}^2}{r_{jj'}^5}\right)} = 2\sum_{j'} \overline{\left(\frac{r_{jj'2}r_{jj'3}}{r_{jj'}^5}\right)} = B$$

$$\sum_{j'} \overline{\left(\frac{r_{jj'1}r_{jj'2}}{r_{jj'}^5}\right)} = \sum_{j'} \overline{\left(\frac{r_{jj'1}r_{jj'3}}{r_{jj'}^5}\right)} = 0,$$

und mithin

$$S_1 = -3B\mu^2[(h_2-\tfrac{1}{2}h_2)^2+(h_3-\tfrac{1}{2}h_2)^2+(h_2-\tfrac{1}{2}h_2)(h_3-\tfrac{1}{2}h_3)-\tfrac{1}{2}]+A\mu^2(1-3h_1^2)$$

d. h. wegen (6)

$$S_1 = \mu^2(A-\tfrac{3}{4}B)(1-3h_1^2).$$

Hier muß noch eine Schwierigkeit erwähnt werden. Bei der Berechnung von A und B konvergieren die bei der Mittelung auftretenden Integrale an der Stelle $r_{jj'}=0$ nicht mehr absolut. Wenn man jedoch zuerst bei gegebenem $r_{jj'}$ über die Winkel integriert, so konvergieren die Integrale und man erhält den gewünschten Wert von A und B. Sie sind von der Größenordnung $1/a^3$, wo a eine der Gitterkonstanten bedeutet.

Die Summation über j liefert noch einen Faktor $N/2$ vor den bisher berechneten Teil, d. h. man erhält für einen kugelförmigen Kristall, bei dem alle Spins parallel dem äußeren Feld orientiert sind,

$$(\Delta H_1) = \mu^2\frac{N}{2}\left(A-\frac{3}{4}B\right)(1-3\cos^2\Theta), \tag{8}$$

wo $\Theta = \arccos h_1$ den Winkel zwischen der hexagonalen Achse und der Magnetisierung bedeutet.

Sind nicht alle Spins parallel orientiert, sondern eine gewisse, aber kleine Anzahl r antiparallel, so tritt bei der Summation über j ein Bruchteil r/N der Glieder mit negativem Vorzeichen auf, und man erhält angenähert

$$(\Delta H_1) \simeq \frac{N-2r}{2}\left(A-\frac{3}{4}B\right)(1-3\cos^2\Theta).$$

b) Zweite Näherung: Schon beim Kobalt, insbesondere aber beim Phyrrhotin scheint die oben diskutierte Dipolwechselwirkung quantitativ nicht zu genügen (vgl. § 4), um die unter Umständen außerordentlich starke Abhängigkeit der Energie von der Magnetisierungsrichtung zu erklären. Wir wollen hier zeigen, daß die zweite Näherung in der Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn, d. h. der Glieder U_1 und U_2 in (4) dieselbe Form der Winkelabhängigkeit gibt wie (8), und die Dipolwirkung in der Größe bei weitem übertreffen kann.

Sei z der Ausgangszustand, z' ein anderer Zustand, ihre Energien bzw. E_z und $E_{z'}$, so ist die Energiestörung zweiter Näherung, herrührend von $U_1 + U_2 = U_I$, gegeben durch

$$(U_{12})_z = \sum_{z' \neq z} \frac{|(U_1)_{z\,z'}|^2}{E_z - E_{z'}}.$$

Dabei sind die Eigenfunktionen nullter Näherung, mit denen wir die Matrixelemente $(U_I)_{z\,z'}$ berechnen wollen, allgemein gegeben durch

$$\psi_z = \sum_{(f)} a_z(f)\, \psi(f),$$

wobei $\psi(f) = \psi(f_1 \ldots f_r,\ f_1' f_2' \ldots,\ f_1'' f_2'' \ldots)$ wie in (3a), (3b) diejenige in sämtlichen Elektronen antisymmetrische Eigenfunktion ist, bei der die Atome $f_1 \ldots f_r$ antiparallel orientierten Spin haben und die Atome $f_1', f_2' \ldots$, $f_1'' f_2'' \ldots$ sich in den Anregungszuständen $t, t' \ldots$ befinden. Dabei kann sehr wohl z. B. $f_1 = f_1'$ sein. Nun ist

$$(U_1)_{z\,z'} = \sum_{\sigma_1 \cdots \sigma_N} \int \overline{\psi}_z\, U_1\, \psi_{z'}\, d\tau_1 \cdots d\tau_N$$

$$= \sum_{(f)} \sum_{(f')} \overline{a_z(f)}\, a_{z'}(f') \sum_{\sigma_1 \cdots \sigma_N} \int \overline{\psi(f)}\, U_1\, \psi(f')\, d\tau_1 \cdots d\tau_N.$$

Da U_I keine Produkte der Spinoperatoren verschiedener Elektronen enthält und überhaupt nur Produkte von *zwei* auf verschiedene Elektronen wirkenden Operatoren, dürfen sich $\psi(f)$ und $\psi(f')$ höchstens in den Zuständen zweier Atome und höchstens in der Spinorientierung eines einzigen Atoms unterscheiden, damit die dritte Summe und das Integral nicht Null liefern. Da ferner der mittlere Drehimpuls verschwindet, wenn alle Atome sich im Grundzustand befinden, und wir das für den Ausgangszustand z und mithin für $\psi(f)$ verlangen, dürfen wir annehmen, daß mit ihm nur solche Zustände z' kombinieren, bei denen mindestens ein Atom angeregt ist.

Es würde zu weit führen, hier alle möglichen Fälle zu diskutieren. Um ein einfaches Beispiel zu geben, das bereits das Wesentliche zeigt, wollen wir annehmen, daß sowohl in z wie in z' sämtliche Spins parallel dem Felde sind ($r = 0$), in z' aber ein Atom angeregt ist. Seine Eigenfunktion φ_1 soll die Eigenschaft haben, die aus einem hexagonal symmetrischen elektrostatischen Potential folgt: Daß sie sich nämlich mit $e^{\frac{2\pi i n}{3}}$ $(n = 0, 1, 2)$ multipliziert, wenn das um die hexagonale Achse herum gemessene Azimut sich um $2\pi/3$ vergrößert.

Es ist dann nach (3a)

$$a_x = \frac{1}{N!}; \quad a_{x'}(f^1) = \frac{1}{\sqrt{N \cdot N!}} e^{\frac{2\pi i}{G}(f^1 x^1)}$$

und

$$(U_1)_{x x'} = \sum_{f^1} \frac{1}{\sqrt{N \cdot N!}} e^{\frac{2\pi i}{G}(f^1 x^1)} (U_1)_{0 f^1}. \tag{9}$$

Dabei ist wegen der Periodizität des Gitters

$$(U_1)_{0 f^1} = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int \overline{\psi}\, U_1\, \varphi_{f^1}\, d\tau_1 \dots d\tau_N$$

unabhängig von f^1 der Lage des angeregten Atoms im Gitter, so daß $(U_1)_{xx'}$ nur von Null verschieden ist, wenn $x^1 = 0$. Sei nun

$$U_1 = \sum_j \frac{e}{2mc} (\overline{\mathfrak{H}}_j \mathfrak{s}_j),$$

wo $\overline{\mathfrak{H}}_j$ das infolge seiner Eigenbewegung und der Bewegung der übrigen Elektronen auf das j-te Elektron wirkende Magnetfeld bedeutet, so wird, wie man leicht sieht,

$$(U_1)_{0 f^1} = N! \mu \int \overline{\varphi_{0 f^1}(x)} (\overline{\mathfrak{H}}_{f^1} \mathfrak{h}) \varphi_{1 f^1}(x)\, d\tau.$$

Hierbei ist μ wieder das Bohrsche Magneton, $\mathfrak{h}$ ein Einheitsvektor in der Richtung der Magnetisierung, $\overline{\mathfrak{H}}_{f^1}$ das über die Bewegung der anderen Elektronen gemittelte Magnetfeld, das auf das Elektron am Atom f^1 wirkt. $\varphi_{0 f^1}$, $\varphi_{1 f^1}$ die Eigenfunktion des Grund-, bzw. angeregten Zustandes des Atoms f^1. Der Faktor $N!$ rührt von der Permutation der Elektronen her. Wir setzen nun wieder analog, wie bei a)

$$\overline{\mathfrak{H}}_{f^1} = F_1 \mathfrak{i}_1 + F_2 \mathfrak{i}_2 + F_3 \mathfrak{i}_3.$$

Also

$$(\overline{\mathfrak{H}}_{f^1} \mathfrak{h}) = F_1 h_1 + F_2 h_2 + F_3 h_3 - \tfrac{1}{2}(F_2 h_3 + F_3 h_2).$$

Nun ist wegen der oben beschriebenen Winkelabhängigkeit von φ_1 um die hexagonale Achse und da das Feld $\overline{\mathfrak{H}}$ hexagonale Symmetrie haben muß, z. B. für $n = 1$

$$\left.\begin{aligned} (F_2)_{01} &= \int \overline{\varphi_{0 f^1}(x)} F_2 \varphi_{1 f^1}(x)\, d\tau = \alpha(1 - e^{-2\pi i/3}) \\ (F_3)_{01} &= \alpha(e^{2\pi i/3} - e^{-2\pi i/3}) \\ (F_1)_{01} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

und daher

$$\begin{aligned} (U_1)_{0 f^1} &= N! \mu [h_2 (F_2 - \tfrac{1}{2} F_3) + h_3 (F_3 - \tfrac{1}{2} F_2)]_{01} \\ &= N! \mu \frac{3\alpha}{2} [h_2 + e^{2\pi i/3} h_3]. \end{aligned}$$

Also nach (8) für $\varkappa_1 = 0$, und wenn man bedenkt, daß die Summation über f^1 einen Faktor N liefert:

$$(U_1)_{ss'} = \sqrt{N} \cdot \mu \frac{3\alpha}{2} [h_2 + e^{2\pi i/3} h_3].$$

Die von diesem Matrixelement herrührende Energiestörung zweiter Näherung ist also, wenn ΔE die Anregungsenergie eines Atoms vom Grundzustand in den hier betrachteten bedeutet,

$$\left.\begin{aligned} (U_{12})_s &= -\frac{3N}{4}\frac{\mu^2|\alpha|^2}{\Delta E}|h_2 + e^{2\pi i/3} h_3|^2 \\ &= -\frac{3N}{4}\frac{\mu^2|\alpha|^2}{\Delta E}(h_2^2 + h_3^2 - h_2 h_3) \\ &= -\frac{3N}{4}\frac{\mu^2|\alpha|^2}{\Delta E}(1 - \cos^2\Theta) \quad \text{nach (6).} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Auch für $n = 0$ oder $n = 2$ läßt sich die Rechnung ähnlich durchführen; sie liefert ebenso wie die der anderen Anregungsfälle, bei denen z. B. zwei Atome angeregt sind und eines im Anregungszustand eine andere Spinorientierung hat, wie im Grundzustand, dieselbe Größenordnung, wie (11) und ebenfalls eine Winkelabhängigkeit mit $\cos^2\Theta$, wie sie von der Erfahrung gefordert wird. Man hätte letztere überhaupt von Anfang an aus Symmetriegründen schließen können, da in die Störungsenergie zweiter Näherung die Richtungskosinus der Magnetisierung quadratisch eingehen. Eine Abschätzung der Größenordnung werden wir im § 4 geben. Wie man sieht, ist in der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit immer entweder $\Theta = 0$ oder $\Theta = \pi/2$, je nach dem Vorzeichen von ΔE. Bei Pyrrhotin liegt der erste, bei Co der zweite Fall vor, d. h. bei Pyrrhotin müßte ΔE negativ angenommen werden, wie man auch erwarten würde, wenn man ursprünglich sämtliche Atome im Grundzustand annimmt; bei Co hingegen scheinen auch angeregte Zustände eine wesentliche Rolle zu spielen.

§ 3. Kubische Kristalle. a) Erste Näherung. Wir wollen hier die am Ende von § 1 aufgestellte Behauptung beweisen, daß bei kubischen Kristallen die magnetische Energie in erster Näherung keine Winkelabhängigkeit zeigt. Die Überlegung verläuft zunächst genau gleich, wie in § 2a: Die Spin-Bahnglieder $U_1 + U_2$ dürfen wir von Anfang an weglassen. Der Einfluß der Dipolglieder läßt sich wieder durch Herausschneiden einer Kugel in einen „klassischen"

$$NM\mu\left(\frac{4\pi}{3} - \gamma\right)$$

und einen quantenmechanischen Teil S_1 zerlegen, der die Form (7) hat.

Dieser letztere verschwindet aber aus Symmetriegründen: Seien $x_{jj'}$, $y_{jj'}$, $z_{jj'}$ die Komponenten von $\mathfrak{r}_{jj'}$ in den kubischen Achsen, α, β, γ die Richtungskosinus der Magnetisierung gegen dieselben, so ist

$$\sum_{j'}\overline{\left(\frac{x_{jj'}^2}{r_{jj'}^5}\right)} = \sum_{j'}\overline{\left(\frac{y_{jj'}^2}{r_{jj'}^5}\right)} = \sum_{j'}\overline{\left(\frac{z_{jj'}^2}{r_{jj'}^5}\right)} = A,$$

$$\sum_{j'}\overline{\left(\frac{x_{jj'}\,y_{jj'}}{r_{jj'}^5}\right)} = \sum_{j'}\overline{\left(\frac{y_{jj'}\,z_{jj'}}{r_{jj'}^5}\right)} = \sum_{j'}\overline{\left(\frac{z_{jj'}\,x_{jj'}}{r_{jj'}^5}\right)} = 0.$$

Also

$$S_1 = \mu^2 A\,(-2\alpha^2+\beta^2+\gamma^2-2\beta^2+\gamma^2+\alpha^2-2\gamma^2+\alpha^2+\beta^2) = 0,$$

was zu beweisen war, da wieder z. B. für einen kugelförmigen Kristall der klassische Teil verschwindet.

b) Zweite Näherung. Um bei kubischen Kristallen die beobachtete Winkelabhängigkeit zu erklären, nahm Mahajani[1]) Quadrupolkräfte zwischen den Elementarmagneten an. Solche würden zwar bestehen, wenn ein magnetisches Bahnmoment der Elektronen vorhanden wäre. Dies ist aber nicht der Fall und die Annahme von Quadrupolkräften ist ungerechtfertigt, da es eine solche zwischen zwei Spins überhaupt nicht in merklicher Weise gibt.

Die Quantenmechanik liefert dagegen in der zweiten Näherung der Dipolwirkung U_3 oder in der vierten Näherung der Spinbahnenergie $U_1 + U_2$ Energien von derselben Winkelabhängigkeit, wie sie Quadrupole verursachen würden, da sie ebenfalls die Richtungskosinus der Magnetisierung in der vierten Potenz enthalten.

Wir beschränken uns hier auf die zweite Näherung der Dipolenergie. Die zweite Näherung der Spinbahnenergie dürfen wir weglassen, da sie aus dem gleichen Grunde keine Winkelabhängigkeit liefert, wie die Dipolwirkung in erster Näherung.

Da U_3 die Produkte von je zwei Spinoperatoren verschiedener Elektronen enthält, kann der Ausgangszustand nur mit solchen Zuständen kombinieren, bei denen höchstens zwei Atome angeregt sein und entgegengesetzte Spinorientierung haben können. Es sind hier wieder verschiedene Fälle möglich; wir beschränken uns, wie in § 2 b auf den einfachsten, daß sowohl im Ausgangszustand z wie im Endzustand z' alle Spins parallel gerichtet sind, im letzteren aber *ein* Atom angeregt ist.

Nimmt man an, daß die Eigenfunktion des Grundzustandes der Atome kubische Symmetrie hat, so kombiniert z nur mit solchen Zuständen z', bei denen mindestens ein Atom angeregt ist. Dies folgt aus dem allgemeinen

[1]) G. S. Mahajani, Phil. Trans. **228**, 63, 1929.

Satz, daß durch Dipolwechselwirkung zwei Zustände mit kubisch symmetrischen Eigenfunktionen nicht kombinieren. Das Verschwinden der zugehörigen Matrixelemente zeigt man durch eine ähnliche Symmetrieüberlegung, wie die des Mittelwerts in § 3a.

Um von Null verschiedene Matrixelemente zu erhalten, die zur Energiestörung in zweiter Näherung einen Beitrag liefern, müssen wir also annehmen, daß die angeregte Eigenfunktion φ^1 des Zustandes z' nicht kubisch symmetrisch ist. Sie möge etwa die x-Achse in irgendeiner Weise auszeichnen; dann wissen wir, daß mit ihr entartet zwei andere Eigenfunktionen φ^2 und φ^3 existieren, die in derselben Weise die y- bzw. z-Achse auszeichnen.

Bei der Berechnung der Matrixelemente, insbesondere bei der Summation über die verschiedenen Lagen des angeregten Atoms im Gitter ist, wie in § 2b, darauf zu achten, daß die Eigenfunktion des Zustandes z' unverändert bleiben muß, wenn man das angeregte Atom im Gitter verschiebt. Die Summation über seine verschiedenen Lagen liefert dann wie dort einen Faktor N für das Matrixelement $(U_3)_{z\,z'}$. Es sei das mittels der die x-Achse auszeichnenden Eigenfunktion φ^1 berechnete Matrixelement[1])

$$(U_3)^1_{z\,z'} = \mu^2 \sqrt{N}\,[A'\,\alpha^2 + B'\,(\beta^2 + \gamma^2)] = \mu^2 \sqrt{N}\,(A + B\alpha^2),$$

wo A und B wie in § 2a von der Größenordnung $1/a^3$ (a = Gitterkonstante) sind. Dann sind entsprechend die mittels φ^2 und φ^3 berechneten Matrixelemente

$$(U_3)^2_{z\,z'} = \mu^2 \sqrt{N}\,(A + B\beta^2),$$
$$(U_3)^3_{z\,z'} = \mu^2 \sqrt{N}\,(A + B\gamma^2).$$

Sei ΔE die φ^1, φ^2 und φ^3 gemeinschaftliche Anregungsenergie, so ist der hier betrachtete Beitrag zur Energiestörung zweiter Näherung

$$\left.\begin{aligned}(U_{3\,2})_z &= -\frac{1}{\Delta E}\,\{|(U_z)^1_{z\,z'}|^2 + |(U_3)^2_{z\,z'}|^2 + |(U_3)^3_{z\,z'}|^2\}\\ &= -\frac{N\mu^4}{\Delta E}\,\{|A|^2 + \bar{A}\,B + A\,\bar{B} + |B|^2\,(\alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4)\}\\ &= -\frac{N\mu^4}{\Delta E}\,\{C + D\,(\alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4)\}.\end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

Dieselbe, mit der beobachteten übereinstimmende Art von Winkelabhängigkeit, die von Anfang an zu erwarten war und der von Quadrupolgliedern

[1]) Die Richtungskosinus der Magnetisierung gehen hier quadratisch ein, da U_3 die Spinoperatoren quadratisch enthält. Die Glieder mit $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\alpha$ verschwinden aus Symmetriegründen.

entspricht, würden auch die anderen Zustände noch liefern, mit denen der Ausgangszustand außerdem kombiniert. Sie würden auch Beiträge derselben Größenordnung, wie (12) liefern, doch würde ihre genauere Diskussion hier zu weit führen.

§ 4. Größenordnung der magnetischen Wechselwirkung. Wie wir schon in § 2 bemerkt haben, genügt es für die quantitative Erklärung der Richtungsabhängigkeit der magnetischen Energie bei hexagonalen Kristallen nicht, die Dipolwirkung allein zu berücksichtigen. Empirisch braucht man z. B. im Falle des Kobalt, um den Kristall in der Richtung schwerster Magnetisierbarkeit bis zur Sättigung zu magnetisieren, Felder der Größenordnung 10^4 Gauß, d. h. der Energieunterschied zwischen der Richtung schwerster und leichtester Magnetisierung ist pro Atom

$$\frac{\Delta H}{N} \simeq 10^4 \cdot \mu \cong 10^{-16}\,\text{erg}.$$

Nun scheint es zwar zunächst, als ob Formel (8) diese Größenordnung bereits richtig wiedergibt. A und B sind dort nämlich reziproke Volumina von der Größenordnung $1/a^3$ (a = Gitterkonstante). Setzt man nun $a \cong 10^{-8}$ cm, so wäre tatsächlich

$$\mu^2 A \cong \frac{10^{-40}}{10^{-24}} = 10^{-16}\,\text{erg}.$$

Von derselben Größenordnung ist auch die beim Sauerstoffmolekül gemessene Feinstrukturaufspaltung, die nach Kramers[1]) ebenso, wie die Energie (8), von der ersten Näherung der Dipolwechselwirkung herrührt. Der große Unterschied besteht aber bei uns, seinem Problem gegenüber, in der Gitteranordnung der Atome. In der Tat wissen wir, daß bei einem kubischen Gitter dieser Anteil exakt verschwindet. Nun ist zwar das Kobaltgitter nicht kubisch, sondern es hat die hexagonale dichteste Kugelpackung. Diese unterscheidet sich aber von der kubischen so wenig, daß A nahezu gleich $\frac{3}{4} B$ und die theoretisch berechnete Energie etwa zehnmal kleiner ausfallen würde, als die empirische.

Die gewünschte Größenordnung wird aber ohne weiteres durch die in (11) gegebene zweite Näherung zwischen Spin und Bahn geliefert. Die hier auftretende Konstante α ist nach (10) von der Größenordnung des mittleren, auf ein Elektron wirkenden Magnetfeldes. Da wir annehmen dürfen, daß es hauptsächlich von der Umlaufbewegung um den Kern herrührt, wächst es proportional Z^4 (Z = Kernladungszahl). Seine ungefähre Größe können wir aus der Feinstruktur des ungestörten Atoms

[1]) H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **53**, 629, 1929.

entnehmen. Sie beträgt bei Kobalt ungefähr $100\,\mathrm{cm}^{-1}$, d. h. wir dürfen angenähert setzen:

$$\alpha\mu \cong 100\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Eine mittlere Anregungsenergie ΔE entnehmen wir seinem Spektrum zu

$$\Delta E \cong 10^4\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Dann ist nach (11)

$$\frac{\Delta H}{N} \cong \frac{(100)^2}{10^4} = 1\,\mathrm{cm}^{-1} \cong 10^{-16}\,\mathrm{erg}$$

in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Die relativ große magnetische Energie beim Phyrrhotin kann vielleicht so gedeutet werden, daß hier nahe beim Grundniveau andere Energiewerte des Atoms liegen, was natürlich zu einer besonders großen Energiestörung zweiter Näherung führt. Nimmt man an, daß im Schwefel die äußeren Elektronen p-Elektronen sind, so kann man nämlich zeigen, daß in einem elektrischen Felde, wie es in diesem Kristall herrscht, dieser Fall tatsächlich eintreten kann.

Noch krasser wie bei hexagonalen liegen die Verhältnisse bei kubischen Kristallen. Die in (12) auftretende Konstante D ist nach § 3b von der Größenordnung $1/a^6$. Würde man hier $a \cong 10^{-8}\,\mathrm{cm}$, $\Delta E \cong 10^4\,\mathrm{cm}^{-1} \cong 10^{-12}\,\mathrm{erg}$ annehmen, so würde nämlich bei bloßer Berücksichtigung der Dipolglieder aus (12) folgen

$$\frac{\Delta H}{N} \cong \frac{\mu^2}{\Delta E\, a^6} \cong 10^{-20}\,\mathrm{erg}.$$

Dies würde bedeuten, daß man zur Magnetisierung in der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit nur Felder von etwa 1 Gauß nötig hat, während empirisch hierzu etwa 400 Gauß nötig sind. Dagegen zeigt eine Abschätzung, daß die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn in vierter Näherung, die dieselbe Winkelabhängigkeit ergibt, wie (12), die richtige Größenordnung liefert. Zusammenfassend können wir also wohl sagen, daß die hier untersuchten Einflüsse die empirischen Verhältnisse qualitativ richtig wiedergeben. Freilich wäre zu einer genaueren Diskussion der Experimente und des Magnetisierungsvorgangs ein besserer Einblick auch in die Verhältnisse bei schwachen äußeren Feldern sehr wünschenswert.

Für die Anregung und wertvolle Unterstützung bei dieser Arbeit soll Herrn Prof. Heisenberg der herzlichste Dank ausgesprochen werden.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität, Februar 1931.

Die Axialität der Lichtemission von Kanalstrahlen.

Von **R. v. Hirsch** und **M. Schön** in Schloß Planegg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1931.)

Es werden Versuche beschrieben, welche die Axialität der Lichtemission von Kanalstrahlen sicherstellen.

In der physikalischen Literatur ist dreimal die Beobachtung beschrieben, daß ein leuchtender Kanalstrahl nach vorne (in Richtung seiner Bewegung) und nach hinten verschiedene Lichtintensitäten ausstrahlt. Die erste Beobachtung stammt von J. Stark[1]) aus dem Jahre 1910, die zweite von Rausch von Traubenberg 1924[2]), die dritte wieder von Stark[3]), nach Versuchen, an welchen der eine von uns beteiligt war. Diese letzten Versuche haben kürzlich[4]) eine Weiterführung und Erweiterung erfahren, die bereits auf Einzelheiten des Effektes — Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, Zusammenhang mit dem Starkeffekt — eingehen. Trotzdem kann man nicht behaupten, daß die Tatsache selbst, welche nach Starks Vorgang als „Axialität der Lichtemission" bezeichnet wird, auch nur qualitativ sichergestellt sei.

Dies liegt an den starken Widersprüchen innerhalb der vorliegenden Versuchsergebnisse: Stark fand in seiner ersten Untersuchung keinen Effekt an Wasserstoff, dagegen ein deutliches Überwiegen der bewegten Vorwärtsstrahlung für mehrere Hg-Linien. Rausch maß 1924 an H_β Effekte von 40 bis 50%, die er jetzt[5]) nicht mehr bestätigen kann. In seiner zweiten Veröffentlichung gibt Stark sowohl verschiedene Werte für He-Linien als auch kleine Effekte für H_β an, die in seiner letzten Arbeit zum Teil wieder erheblich, sogar dem Vorzeichen nach, korrigiert sind. Als Grund für diese Widersprüche kann man die nie ganz gleichen Versuchsbedingungen, Strahlgeschwindigkeit, Natur des ruhenden Gases, bei einigen Anordnungen die Mischung von ruhender und bewegter Intensität usw. vermuten; vor

---

[1]) J. Stark, Phys. ZS. **11**, 24, 1910.
[2]) H. Rausch v. Traubenberg, ebenda **25**, 606, 1929.
[3]) J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur. S. 85ff. Berlin 1927.
[4]) J. Stark, Ann. d. Phys. **4**, 665, 1930.
[5]) H. Rausch v. Traubenberg, Phys. ZS. **30**, 750, 1929.

allem aber leiden die ganzen Versuche zweifellos an ungenügender experimenteller Genauigkeit und an Versuchsfehlern.

Die beiden ersten Arbeiten sind so angeordnet, daß der Kanalstrahl direkt von vorn und von hinten anvisiert wird; verglichen werden die durch optische Mittel zusammengeführten Lichtintensitäten. Um dies einwandfrei tun zu können, müssen beide optische Bilder gleichwertig sein, d. h. die Art der Abbildung darf keine der verglichenen Emissionen begünstigen. Ob dies wirklich erreicht war, läßt sich schwer angeben; infolgedessen „mag", wie Stark sich in seiner zweiten Arbeit ausdrückt, „jemand, der den beschriebenen Versuch nicht selbst sorgfältig durchgeführt hat, die Wirklichkeit des Ergebnisses bezweifeln". Die dritte Beobachtungsmethode wird von diesem Einwand nicht getroffen. Hier wird der Kanalstrahl seitlich über einen doppelten Spiegel anvisiert, welcher zwei unter 45^0 bzw. 135^0 gegen die Bewegungsrichtung ausgehende Lichtbündel dem Beobachter zuführt. Beide Bündel entstammen dem gleichen kurzen, durch den Spiegel selbst ausgeblendeten Teil des Kanalstrahles und können auf ihre Gleichwertigkeit mit aller erforderlichen Genauigkeit geprüft werden, wie im folgenden noch näher beschrieben werden wird. Dagegen sind die gemessenen Effekte dadurch kleiner, daß eben nicht von vorne und von hinten, sondern schief in zwei nur um 90^0 verschiedene Richtungen anvisiert wird. Die Abweichungen des Intensitätsverhältnisses von der Einheit werden demgemäß geringer und liegen bei den im Jahre 1928 veröffentlichten Messungen unter 10%[1]). Die sichere Festlegung so kleiner Effekte stellt an die Genauigkeit der Messung Anforderungen, die bei jenem Versuche nach unserer Meinung nicht ganz erfüllt waren. In seiner letzten Arbeit hat Stark die Methode wieder etwas abgeändert, indem er die Gastrennung aufgab und den Kanalstrahl im gleichen Gas verlaufen ließ, so daß auf dem Spektrogramm ruhende und bewegte Intensität nebeneinander, zum Teil sogar aufeinander erscheinen. Wir halten diese Änderung für einen methodischen Rückschritt, und das Verfahren, durch welches die beiden überlagerten Schwärzungen getrennt werden, nicht für zuverlässig. Bei dem jetzigen Stand der Frage, nachdem die einander ständig widersprechenden Ergebnisse das Bedürfnis nach kritischer Behandlung verschärft haben, können nur möglichst einwandfreie Versuche einen Fortschritt bringen. Im folgenden ist zunächst

[1]) Von den beiden Zahlen, die einen größeren Wert angeben, ist der eine ein Druckfehler (Tabelle 4, 0,72 statt 0,92), der andere (Tabelle 5, He 3889 bewegt: $A = 0{,}68$) mit einem Überlagerungsfehler behaftet (siehe R. v. Hirsch u. R. Döpel, Phys. ZS. **29**, 394, 1928).

eine längere Versuchsreihe nach der Methode der Winkelspiegel mit Gastrennung beschrieben, welche wenigstens die Leistungsfähigkeit der Methode und die ihr anhängenden Fehlerquellen klarzustellen gestattet.

I. Axialitätsmessung.

Erste Versuchsreihe.

Versuchsanordnung. Die Spiegel sind an der Austrittsseite des Strahles auf der Kathodenfläche befestigt, so daß das ausgeblendete Stück etwa 2 cm unter dem Ende des Kathodenkanals liegt. Sie sind mittels Schliff drehbar (s. Fig. 1, welche die Spiegelanordnung maßstabgerecht wiedergibt). Die Röhre hat die oft beschriebene, von W. Wien eingeführte Form mit dem langen Kanal für Gastrennung und Durchströmung. Der Durchmesser des Kanals betrug 2 mm. Die Optik ist bei früherer Gelegenheit beschrieben und nicht verändert. Der Strahl erhielt durch eine Austrittsblende von 0,2 mm Weite eine lamellare Form. Er wurde von der Schmalseite anvisiert und direkt abgebildet; der Spektrographenspalt blieb weit geöffnet.

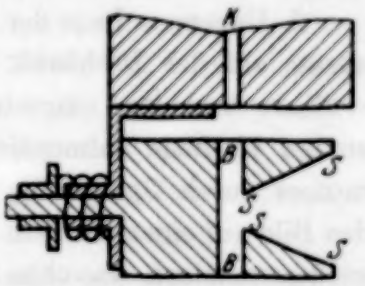


Fig. 1. Drehspiegelanordnung. *K* **Kathodenkanal,** *B* **Bohrung durch den massiven Spiegelträger für den Kanalstrahl,** *S* **Spiegel.**

Die Versuche sind in zwei Formen ausgeführt:

1. Die Spiegel stehen fest, die zu messenden Spektrallinien werden auf Vergleichslinien bezogen, die gleichzeitig im Spektrum erscheinen und als nichtaxial angesehen werden können. Als solche sind Banden von N_2 gewählt. Die Methode hat den Vorzug, daß alle zu vergleichenden Schwärzungen gleichzeitig aufgenommen werden, ist daher gut verwendbar, wenn die Neutralität der Vergleichslinien feststeht und dieselben in geeigneter Nähe der Versuchslinien liegen.

2. Die Spiegel werden um eine Achse senkrecht zum Strahl gedreht, so daß ein Spiegel an die Stelle des anderen gebracht werden kann. Durch Mittelbildung der Aufnahmen in den beiden Stellungen wird das Reflexionsvermögen der Spiegel eliminiert. Die Methode gibt absolute Werte, erfordert aber zu einer Messung mindestens zwei aufeinander folgende Aufnahmen.

Die Versuche sind mit *H*-Strahlen in He und He-Strahlen in H_2 ausgeführt. Im zweiten Falle mußte wie gewöhnlich etwas O_2 zugesetzt

werden. Die Entladungsspannung lag bei allen Versuchen bei 35 kV und wurde durch einen Parallelfunken innerhalb ± 5 kV konstant reguliert.

Die Photogramme sind auf Hauff-Flavin-Platten aufgenommen, für das rote Ende des Spektrums mit Pinacyanol sensibilisiert, mit Glycin acht Minuten lang entwickelt und mit dem Kochschen Registrierphotometer der Universität München ausgemessen.

Die *Fehlerquellen* des Versuches entstammen zum Teil der Spiegelanordnung, zum anderen der photographischen Abbildung und ihrer Ausmessung. Es sind folgende *Fehlerquellen* berücksichtigt:

1. Ungenaue Orientierung des Spiegels zur Visierlinie. Hierdurch wird die Länge beider Bilder ungleich und durch Projektion der Lichtmengen auf ungleiche Längen auch ihre Schwärzung. Die Bilder wurden auf dem Komparator ausgemessen und ergaben einen Unterschied von 3% der Länge zugunsten des I_{135}-Bildes.

2. Ungenaue Lage der Drehachsen. Die Achse war in dem Kathodenansatz auf der Drehbank eingepaßt, der Drehwinkel konnte durch verstellbare Anschläge eingestellt werden. Diese Einstellung geschah an dem an der Kathode aufmontierten System vor Abschluß des Beobachtungsraumes durch Spiegelung eines Lichtkreuzes. Bei der Drehung mußte das Bild auf einem Schirm nach Vertauschung der Spiegel am gleichen Ort wiedererscheinen, was ohne Schwierigkeit zu erreichen war. Da die Drehung durch eine Stahlfeder und Schliff von außen bewerkstelligt wurde, war die Tragplatte der Spiegel durch Federkraft an die Anschläge gedrückt, so daß die Winkellage sicher festgehalten werden konnte. Eine Korrektur wegen dieser Fehlerquelle ergab sich nicht.

3. Endliche Ausdehnung des leuchtenden Querschnittes. Der ausgeblendete Teil des Kanalstrahles war 4 mm lang und 2 mm tief. Er wurde durch Kondensor und Spektrograph im Verhältnis 1 : 2 verkleinert auf die Platte abgebildet. Die Spiegelbilder waren also 1,4 mm lang. Durch Längsregistrieren wurde festgestellt, daß ein Intensitätsabfall des direkten Bildes (abgesehen vom äußersten Rand) nicht feststellbar war, d. h. unter 5% blieb. Dagegen ist die Intensität der Spiegelbilder infolge des Strahlenganges nicht so gleichmäßig. In Fig. 2 ist der Strahlengang gezeichnet. Kondensor und Spektralapparat bilden das virtuelle Bild des Kanalstrahlausschnittes, in der Zeichnung $ABCD$, auf die photographische Platte ab. Ist die Optik auf die Mitte des direkten Strahls, MM, richtig eingestellt, so gilt diese Scharfstellung nur für die an der Innenkante des Spiegels bei B liegenden Teile des Bildes. Die Intensität fällt also von innen nach außen ab. Tatsächlich ergab die Längsregistrierung hier Schwärzungsabfälle

von innen nach außen bis zu 20%, was bei der Photometrierung zu berücksichtigen war (siehe 5).

4. Reflexionsvermögen und Größe der Spiegel. Daß beide Spiegel nicht genau gleich reflektieren, ist an sich unschädlich, so lange das Reflexionsvermögen sich nicht während der Aufnahme ändert. Bei der zweiten Methode wurde immer eine Aufnahme in der einen Drehlage mit dem Mittel aus einer vorhergehenden und einer nachfolgenden in der anderen Lage verglichen, oder allgemein eine ungerade Anzahl von Aufnahmen zur Messung verwendet. Bei guten Spiegeln, die rückwärts versilbert waren, konnte ein Gang des Reflexionsvermögens mit der Zeit nur selten festgestellt werden. Oberflächlich versilberte Spiegel verdarben unter der Einwirkung der Strahlen und waren deshalb unbrauchbar.

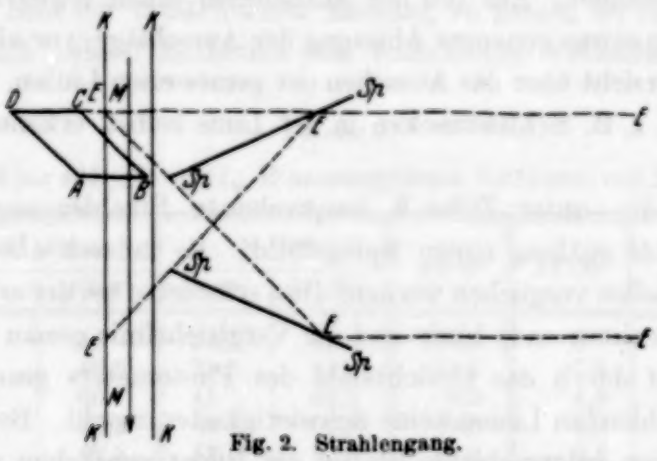


Fig. 2. Strahlengang.

K Kanalstrahl, *Sp* Spiegel, *E* äußerster in den Spektrographen gelangender Strahl, *M* Kanalstrahlmitte, *A B C D* das durch den oberen Spiegel erzeugte virtuelle Bild.

5. Fehlerquellen der Photometrierung. Der Intensitätsvergleich wurde nach der von J. Stark[1]) bevorzugten Methode ohne Vergleichsmarken an den beiden Spiegelbildern direkt vorgenommen und nach der Formel

$$\frac{J_1}{J_2} = 1 + \frac{\Delta S}{m}$$

berechnet (ΔS ist die Differenz der Photometerausschläge). Da die zu vergleichenden Schwärzungen sich voneinander um weniger als 30% unterschieden, lag der für diese Art der Messung günstigste Fall vor. Der Umrechnungsfaktor m wurde durch Vergleich mit einer Eichplatte erhalten, auf welcher das ganze Spektrum durch einen Stufensatz von bekanntem Durchlässigkeitsverhältnis aufgenommen worden war; der Stufensatz

[1]) J. Stark, Ann. d. Phys. **35**, 461, 1911.

entstammte einem Hartmannschen Photometer. Mittels dieser Platte wurde bei jeder Photometrierung die Empfindlichkeit des Photometers so eingestellt, daß m immer rund 4 betrug. Die diesem Verfahren anhaftende Ungenauigkeit haben wir dadurch berücksichtigt, daß wir den Umrechnungsfaktor stets als ganze Zahl in Rechnung gestellt haben, der ein möglicher Fehler von $\pm 10\%$ anhaftet. Dieselbe Ungenauigkeit enthalten also alle gemessenen Zahlen, d. h. die Abweichungen der Intensitätsverhältnisse von der Einheit. Über- oder unterbelichtete Platten, für welche obige Gleichung nicht mehr gelten würde, wurden nicht verwendet. Der eigentliche Photometerfehler, der durch die zufälligen Kornhäufungen der photographischen Platte entsteht, ist durch Häufung der Aufnahmen und Messung an mehreren Stellen herausgemittelt, der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes ist berechnet. Ein Teil der Aufnahmen wurde registriert. Dies ermöglichte eine etwas genauere Ablesung der Ausschläge, vor allem aber eine deutliche Übersicht über das Aussehen der gemessenen Linien, die offenbare Plattenfehler, z. B. Schleierzacken in der Linie selbst, erkennen und ausmerzen ließ.

Infolge des unter Ziffer 3 besprochenen Strahlenganges fällt die Linienintensität entlang einem Spiegelbild. Es müssen also immer entsprechende Stellen verglichen werden. Dies erforderte bei der ersten Methode nur, daß die zu messende Linie und die Vergleichslinie genau senkrecht zu ihrem Verlauf durch das Gesichtsfeld des Photometers gezogen werden, was bei benachbarten Linien keine Schwierigkeiten macht. Bei der zweiten Methode müssen entsprechende Stellen der Bilder verglichen werden. Das Instrument (Kochsches Registrierphotometer der Universität München) erhielt zu diesem Zwecke einen Kreuzschlitten; die photographische Platte wurde durch eine Mikrometerschraube senkrecht zur Registrierrichtung verschoben und die Meßstelle auf bestimmte Entfernung vom Linienanfang eingestellt. Der Photometerspalt war 0,1 mm lang und 0,025 mm breit. Es wurde nur das Mittelstück der 1,4 mm langen Linie zur Messung verwendet. Nach den unter 3. gemachten Angaben bedeutet ein Einstellungsfehler von 0,1 mm einen Meßfehler von höchstens 2%. Diese Fehlerquelle blieb also unerheblich.

6. Überlagerung. Es ist klar, daß eine Störung durch fremde Linien vermieden werden muß, daß also z. B. He 4713 wegen der Nachbarschaft von O 4710 nicht meßbar ist. Auch H 4341 wurde wegen der Gefahr der Anwesenheit von Hg 4358 ausgeschlossen. Die Gefahr der Überlagerung geht aber viel weiter. Beim Vergleich bewegter Linien ist eine Störung überall da als gegeben zu erachten, wo die Registrierkurven zwischen be-

nachbarten Linien nicht bis zum Schleier heruntergehen. Dadurch, daß die eine Dopplerkomponente dem Nachbarn genähert, die andere von ihm abgerückt wird, können entscheidende Fehler entstehen. Wir haben über diesen Punkt bei früherer Gelegenheit genauere Angaben veröffentlicht[1]), deren Wiederholung sich erübrigt.

7. Plattenempfindlichkeit. Da die bewegten Intensitäten durch den Dopplereffekt bis 12 Å auseinandergeschoben werden, so ist in Gebieten, in welchen die Empfindlichkeit der photographischen Schicht sich rasch mit der Wellenlänge ändert, durch diesen Gang der Empfindlichkeit eine Fehlerquelle bedingt, über welche ebenfalls früher berichtet wurde. Von den hier untersuchten Linien war besonders das bewegte H_α betroffen, wo die Korrektur 12% ausmachte.

Um ein Bild der tatsächlichen Messung zu geben, ist für je eine Bestimmung nach beiden Methoden eine vollständige Versuchsreihe wiedergegeben.

Tabelle 1.

Aufnahme 480 bis 485; He *in* H_2, *Wasserstoffdruck 0,015* mm *mit Stickstoffzusatz.*

Nr.	He 4472		N_2 4278		ΔS 45°	ΔS 135°	ΔS 45 − ΔS 135	
	S 45°	S 135°	S 45°	S 135°				
480	36	49	24,5	43	11,5	6	5,5	5,75
	38	49,5	24,5	42	13,5	7,5	6,0	
482	50	60	41	55,5	9,0	4,5	4,5	4,75
	51	60,5	42	56,5	9,0	4,0	5,0	
483	40	47,5	39	50	1,0	− 2,5	3,5	(2,75)
	40	48	39	49	1,0	− 1,0	2,0	
484	48	53	40	50	8,0	3,0	5,0	5,0
	46,5	52,5	39	50	7,5	2,5	5,0	
485	51	56,5	42,5	52,0	8,5	4,5	4,0	4,50
	52	55,0	42,5	52,5	9,5	4,5	5,0	

Die Ablesungen sind am Photometer direkt gemacht, für jede Linie an zwei verschiedenen Stellen. Aus diesen Werten ergibt sich als Mittel: $\Delta S\,45 - \Delta S\,135 = 5{,}00 \pm 0{,}5$ wahrscheinlicher Fehler und hieraus $A = \frac{J\ 45}{J\ 135} = 1{,}20 \pm 0{,}02$ (Fehler des Plattenfaktors) also als Gesamtergebnis $A = 1{,}20 \pm 0{,}04$.

Bei der Aufnahme 483 war die Stickstoffbande so stark, daß der Photometerausschlag zwischen den beiden Linien nicht bis auf den Schleier herunterging. Sie wurde daher verworfen.

[1]) R. v. Hirsch u. R. Döpel, Phys. ZS. **29**, 394, 1928.

Die Aufnahmen der Tabelle 2 sind registriert, die Δ-Werte sind Ausschlagsdifferenezn bei aufeinandergelegten Schleiern; durch rechts bzw. links sind die beiden Drehlagen des Spiegels unterschieden. Die Messung ergibt für H_α:

$$A = 1 + 0{,}04 \cdot 6{,}8 = 1{,}27$$
$$- 0{,}15 \text{ (Farbenkorrektur, Ziffer 8)}$$
$$- 0{,}08 \text{ Längenkorrektur (Ziffer 1)}$$
$$1{,}09 \pm 0{,}03 \text{ wahrscheinlicher Fehler}$$
$$\pm 0{,}03 \text{ Fehler des Plattenfaktors,}$$

also:

$$A = 1{,}09 \pm 0{,}06;$$

für H_β nach dem gleichen Verfahren

$$A = 1{,}21$$
$$- 0{,}07 \text{ (Farbenkorrektur)}$$
$$1{,}14 \pm 0{,}05.$$

Tabelle 2. Aufnahme 528 bis 530; H *in* He.

H_α		H_β	
ΔS rechts	ΔS links	ΔS rechts	ΔS links
7	9	9	4,5
7	5	12	6
5,5	9	4	4
5,0	—	4	3,5
		6,5	7
		6,0	—

In der gleichen Weise sind die in der folgenden Tabelle 3 wiedergegebenen Zahlen gewonnen, welche sämtliche einwandfréi ausgefallene Aufnahmen enthält und die gemessenen Axialitäten mit einer mittleren Unsicherheit von $\pm 0{,}05$ wiedergibt.

Tabelle 3. He *in* H_2 *und* H *in* He.

Platte	Methode	H_α	H_β	He 4472	He 3889	Druck
454/63	1	—	—	—	*1,08*	0,06
480/86	1	—	—	1,20	—	0,015
524/26	2	*1,00*	*1,02*	1,18	1,01	0,06
528/30	2	1,09	1,14	—	—	0,04
554/56	2	*1,05*	*1,02*	1,17	—	0,05
550/53	2	—	—	—	1,03	0,01
570/72	2	—	—	*0,98*	*1,04*	0,06

Die kursiv gedruckten Zahlen beziehen sich auf ruhende Intensität, die gewöhnlichen auf bewegte.

Für H_α bewegt, H_β bewegt, 4472 bewegt ergibt sich also ein deutlicher positiver Axialitätseffekt, bei 3889 ruhend liegen die gefundenen Zahlen an der Fehlergrenze. Daß gleichzeitig für H_α, H_β, 4472 ruhend, und 3889 bewegt das Intensitätsverhältnis innerhalb der Versuchsfehler = 1 gemessen wurde, ist ein Beweis dafür, daß eine in der Versuchsanordnung begründete Vortäuschung einer Ungleichheit nicht vorliegt. Die Untersuchung bestätigt also das Vorhandensein einer Axialität der Lichtemission einzelner bewegter Linien im Leuchten der Kanalstrahlen.

Die bisher beschriebenen Versuche sind bereits im Jahre 1928 von dem einen von uns gemeinsam mit R. Döpel durchgeführt. Ihre Veröffentlichung wurde zurückgestellt, in der Hoffnung, vorher Übereinstimmung zwischen den auf diesem Gebiet arbeitenden Physikern zu erreichen. Da dies nicht gelang — die letzten Arbeiten von Stark und Rausch sind mit unseren Resultaten kaum in Einklang zu bringen —, wurde die Frage einer weiteren Untersuchung unterzogen, bei welcher Erfahrungen über das Leuchten der Kanalstrahlen verwertet wurden, die inzwischen gewonnen worden waren. Dieselben beziehen sich vor allem auf den Einfluß des Druckes im Beobachtungsraum, auf den bisher wenig geachtet worden war. Es seien daher hier einige Ergebnisse über diese Frage eingeschaltet.

II. Die Druckstörung.

W. Wien[1]) hat im Jahre 1925 festgestellt, daß die ruhende Lichtintensität eines Wasserstoffkanalstrahles in Wasserstoff proportional dem Druck ansteigt, die bewegte dagegen langsamer. Die Druckabhängigkeit der bewegten Intensität ließ sich durch eine einfache Funktion von der Form

$$J = \frac{f \cdot \alpha \cdot p}{\alpha + \beta p} \tag{1}$$

darstellen, also durch eine Hyperbel, die für große Drucke einen vom Druck unabhängigen Asymptotenwert erreicht. Wien hatte in dieser Arbeit zahlreiche Möglichkeiten für den Gang dieser Druckfunktion in Betracht gezogen, die sich aus seinen Vorstellungen über Abklingungs- und Verweilzeit und deren Störung ergaben. Das Versuchsergebnis entschied aber für den einfachen Zusammenhang, der durch obige Gleichung dargestellt ist und in welchem neben der Anregungsfunktion f, der bekannten und gemessenen Abklingkonstante α nur eine Störungskonstante β vorkommt, welche ein Maß für alle nichtleuchtenden Übergänge aus dem angeregten

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. 76, 109, 1925.

Zustande bildet und der Zahl der Zusammenstöße mit ruhenden Gasteilchen, also dem Druck proportional ist.

Dieser Zusammenhang hat also die Bedeutung, daß von der durch Zusammenstöße mit ruhenden Gasteilchen angeregten Intensität ein mit dem Druck wachsender Teil durch störende Zusammenstöße vereitelt wird. Die Größe β/α wird im folgenden als Störungsverhältnis bezeichnet. Je größer dasselbe ist, um so größer wird der Teil der Anregung sein, der nicht zur Lichtaussendung führt.

Aus der anderen Seite ist festgestellt[1]), daß die Polarisation der bewegten Kanalstrahlintensität erheblich rascher abklingt als diese Intensität selbst, so daß ein im Hochvakuum verlaufender Strahl nur in seinem ersten Anfangsstadium polarisiertes Licht aussendet, während der ganze Abklingfortsatz unpolarisiert ist. Gerade dieser Fortsatz aber ist es, der gemäß obiger Betrachtung durch die Druckstörung abgeschnitten wird. Es ist also zu erwarten, daß die Polarisation bei höheren Gasdrucken durch Abschneiden der abklingenden Intensität besser herauskommt.

Demselben Gedankengang folgend wird man zu der Annahme gelangen, daß vielleicht auch die Axialität bei steigendem Gasdruck im Beobachtungsraum wachsen wird, und daß es auf diesem Wege der Drucksteigerung gelingen könnte, sie auf ein Maß hinaufzudrücken, das jeden Zweifel über die Realität des Effektes ausschließt. Da aber über die Druckstörung in einem fremden Gas keinerlei Beobachtung vorliegt, wurden einige Messungen hierüber angestellt, die tatsächlich erhebliche Besonderheiten zutage brachten.

Die Meßmethode wurde gegenüber dem Verfahren von Wien[2]) und Dasannacharya[3]) insofern vereinfacht, als die Druckproportionalität der ruhenden Intensitäten als erwiesen angenommen und die bewegten Linien auf die ruhenden bezogen wurden, wodurch die Notwendigkeit, die Kanalstrahlintensität selbst zu messen, wegfiel.

Bezeichnet man nämlich die zu vergleichenden bewegten Intensitäten bei den beiden Drucken p_1 und p_2 mit J_1 bzw. J_2, die gleichzeitig entstehenden Intensitäten des ruhenden Gases mit J_1' und J_2', so gilt:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{f_1 \cdot p_1}{f_1 p_2} \cdot \frac{\alpha + \beta p_2}{\alpha + \beta p_1},$$

[1]) R. Döpel u. R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. **82**, 16, 1927.
[2]) W. Wien, Ann. d. Phys. **76**, 109, 1925.
[3]) B. Dasannacharya, ebenda **77**, 697, 1925.

und
$$\frac{J_1'}{J_2'} = \frac{f_2 p_1}{f_1 p_2},$$
also
$$\frac{J_1}{J_1'} \cdot \frac{J_2'}{J_2} = \frac{\alpha + \beta p_2}{\alpha + \beta p_1};$$
die Anregungsfunktionen f_1 und f_2, in welchen auch die Intensitäten des Kanalstrahls stecken, fallen heraus. Die Konstanz des Strahles während der beiden Aufnahmen braucht weder gewährleistet, noch Abweichungen von derselben gemessen zu werden. Rechnerisch ergibt sich die Beziehung

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{\frac{J_2}{J_2'} - \frac{J_1}{J_1'}}{\frac{J_1}{J_1' p_1} - \frac{J_2}{J_2' p_2}}. \tag{2}$$

Auf Grund dieser Gleichung wurde zunächst versucht, durch Messung je zweier Intensitätsverhältnisse gleichzeitig entstandener Linien das Störungsverhältnis zu bestimmen. Die Ergebnisse waren aber wenig befriedigend; denn einmal errechnet sich die gesuchte Größe β/α nach obiger Gleichung als Quotient zweier kleiner Differenzen und ist infolgedessen gegenüber Meßfehlern sehr empfindlich; sodann führten die Ergebnisse zu Zweifeln über die Richtigkeit der hyperbolischen Ausgangsgleichung.

Diese Schwierigkeiten veranlaßten zunächst die Ausbildung der an anderer Stelle[1]) näher beschriebenen Methode einer genaueren Intensitätsmessung, und dann auf Grund derselben eine punktweise Konstruktion des Intensitätsverlaufs des bewegten Leuchtens. Das Resultat einer solchen Messung ist in Fig. 3 enthalten. Da ein Maß für das Intensitätsverhältnis verschiedener Linien fehlt, ist für den höchsten Druck ein gemeinsamer Intensitätswert willkürlich gewählt und durch denselben eine Hyperbelschar mit verschiedenen Werten des Störungsparameters gelegt. Die gemessenen Werte passen sich für He-Strahlen in H_2- und H-Strahlen in O_2 dieser Kurvenschar gut an und zeigen gleichzeitig die erheblichen Verschiedenheiten im Verhalten der einzelnen Linien.

Besonders auffallend ist aber der Einfluß des Austrittsspaltes auf die Störung. Als nämlich aus rein versuchstechnischen Gründen die Kathode gewechselt wurde, stimmten die nunmehr ermittelten Intensitätsverhältnisse nicht mehr in die früheren Kurven. Die Verfolgung dieser Unregelmäßigkeit führte zu dem Ergebnis, daß das Störungsverhältnis vom Querschnitt des Kanalstrahles abhängig ist oder vom Austrittsspalt des Kanals, und zwar

[1]) R. v. Hirsch u. M. Schön, ZS. f. Astrophys. 1, 164, 1930.

in der Weise, daß größeren Strahlenquerschnitten kleinere Störungen entsprechen. In Fig. 3 ist dies an dem Beispiel H_β in O_2 gezeigt; der kleine

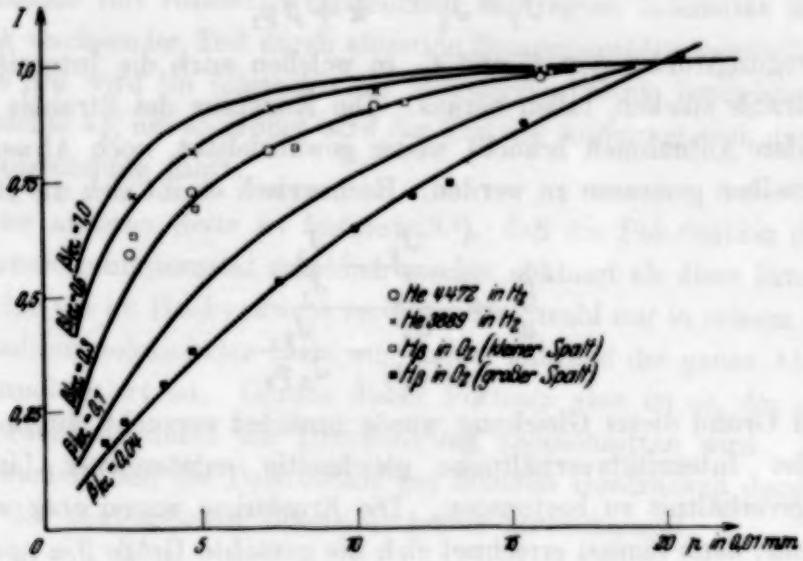


Fig. 3.

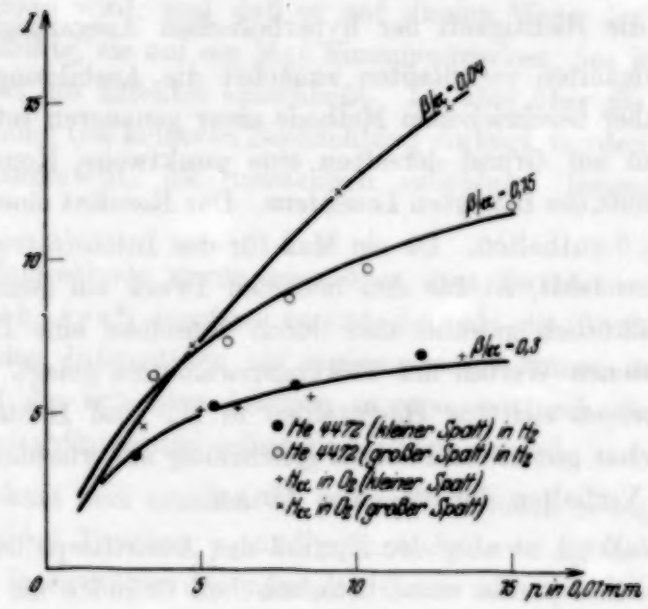


Fig. 4.

Spalt gibt eine Lamelle von 0,2/5 mm, der große einen kreisförmigen Querschnitt von 2 mm Durchmesser. In Fig. 4 sind nochmals Beispiele für dieses Verhalten abgebildet, und zwar ist diese Abbildung insofern maßstabgerecht,

als die Intensitäten bei einem Druck von etwa 0,08 mm alle im Verhältnis zu einer ruhenden Linie aufgetragen sind, so daß die absoluten Höhen der Kurven für jede Linie vergleichbar werden. Durch Anbringung enger Austrittsblenden am Ende des Kathodenkanals kann also das Störungsverhältnis willkürlich bis zu nahezu dem zehnfachen Wert erhöht werden. Die Erklärung für diese sonderbare Erscheinung ist aller Wahrscheinlichkeit nach in der Dissoziation des ruhenden Gases durch den Kanalstrahl zu suchen, wodurch der Gasinhalt und damit die Störung stark verändert wird. Offenbar haben die unter der Wirkung des Strahles entstehenden neutralen und ionisierten Atome einen wesentlich geringeren störenden Einfluß als das Molekül, so daß die Kanalstrahlintensität oder eigentlich ihr Verhältnis zum Gasinhalt und zur Durchströmungsgeschwindigkeit die Störung stark beeinflußt.

Es war nun zu erwarten, daß das einatomige He als ruhendes Gas konstantere Verhältnisse zeigen würde. Hier ergaben sich aber neue Schwierigkeiten; denn es gelang nicht, die Messungen an bewegten H-Linien in He in der gleichen Weise als Hyperbeln darzustellen. Die Intensitätskurven gaben Maxima und bei höheren Drucken abfallende Zweige, gleichzeitig zeigten die Intensitätsverhältnisse bei den ruhenden He-Linien Abweichungen untereinander — ganz im Gegensatz zu ruhenden H-Linien, die vorzüglich übereinstimmten —, die mit einfacher Druckproportionalität nicht mehr vereinbar waren. Schließlich ergab sich, daß für die durch H-Kanalstrahlen angeregten ruhenden He-Linien Abweichungen von der Druckproportionalität vorlagen, die bei 3889 am geringsten, bei den Linien der diffusen Triplettserie merklich und bei den Linien der Singuletthauptserie auffällig waren. Die Intensitäten wuchsen schneller als proportional dem Druck und verlangten zu ihrer Darstellung das Hinzufügen eines p^2-Gliedes. Dieses quadratische Glied ist aber nicht als eine einfache Rechnungsannäherung aufzufassen, sondern als der Ausdruck einer wirklichen zweistufigen Anregung. In günstigen Fällen ist dieselbe am Kanalstrahl beobachtet in Gestalt eines grünleuchtenden Saumes an den Rändern, der von der Linie 5016 herrührt und von einer sekundären Lichtanregung, wahrscheinlich durch Elektronen, stammt, die beim Durchgang des H-Kanalstrahles durch He entstehen. In Fig. 5a ist diese Erscheinung photographiert. Die Aufnahme zeigt das Bild einer dünnen Kanalstrahllamelle, wie sie bei Verwendung eines engen Austrittsspaltes entsteht, wenn derselbe ohne Spektrographenspalt von der Schmalseite anvisiert wird. Die Linien der Singuletthauptserie 5016 und noch deutlicher 3965 sind verbreitert und im Saum verstärkt, so daß sie doppelt erscheinen.

Bei Einschaltcn des Spektrographenspaltes verschwindet die Verdopplung (Fig. 5b). Dies Ergebnis, daß insbesondere die Linie 5016 durch den Kanalstrahl selbst so gut wie nicht angeregt wird (gegenüber der sehr leichten Anregbarkeit durch Elektronen), entspricht den bei mehreren früheren Gelegenheiten gesammelten Erfahrungen[1]).

In bezug auf die hier zur Diskussion stehenden Fragen ergibt sich aus diesem Befund die Nichtverwendbarkeit der beschriebenen Meßmethode für das Störungsverhältnis bei Verwendung von Helium als ruhendem Gas, nicht aber eine wirkliche Abweichung von dem einfachen durch Gleichung (1) dargestellten Verlauf der Druckstörung.

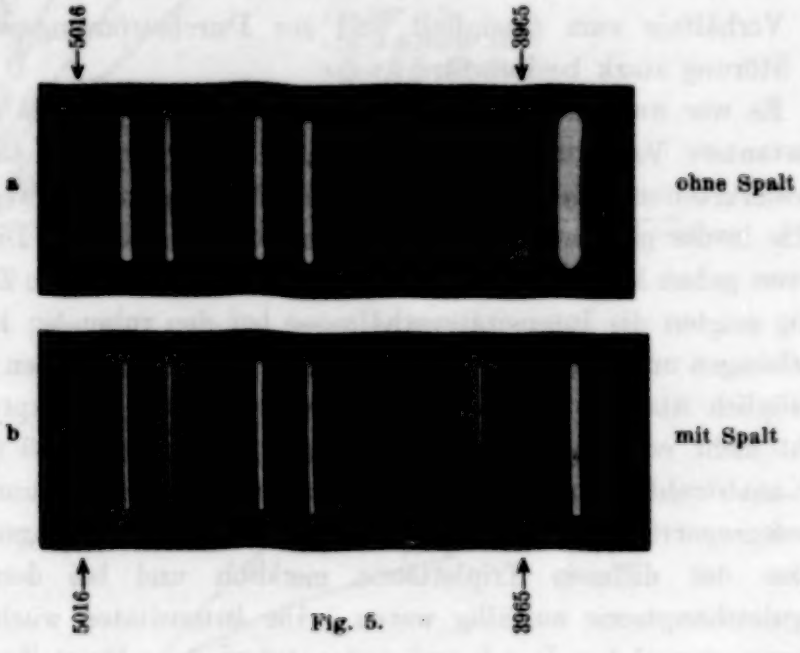


Fig. 5.

An dieser Stelle wurde die Untersuchung über die Druckstörung unfertig abgebrochen. Für die Frage der Axialität hatte sie folgende Nutzanwendung geliefert: Wenn die gemachten Annahmen richtig sind, die Messung der Axialität also von der Druckstörung wesentlich abhängt, so muß der Effekt mit steigendem, ruhendem Gasdruck wachsen. Als ruhendes Gas eignet sich am besten ein möglichst wenig durch den Kanalstrahl zersetzbarer Stoff, praktisch wohl nur Helium. Die Abhängigkeit der Störung von der Apparatur (Spalt, Intensität) ist wahrscheinlich die unbekannte Quelle der Unstimmigkeiten, welche die bisherigen Ergebnisse über den Axialitätseffekt belasten.

[1]) R. v. Hirsch u. R. Döpel, Ann. d. Phys. 1, 963, 1929.

III. Axialitätsmessung.

Zweite Versuchsreihe.

Bei dieser Messung sind die Erfahrungen der vorhergehenden Untersuchung verwertet, die Versuchsführung unterscheidet sich wenig von der früheren. Es stand jetzt als Stromquelle ein Transformator zur Verfügung, ferner ein Entladungsrohr aus Quarz, so daß die Strahlintensitäten erhöht werden konnten (bis 15 mA bei 40 kV). Die Drehspiegelanordnung ist neu hergestellt, und zwar massiv aus Messing ausgefräst[1]). Hierdurch wird erreicht, daß die Spiegel besser der Wärmeeinwirkung des Strahles entzogen werden. Gleichzeitig wird verhindert, daß die ausblendenden Spiegelkanten aus der Vertikalebene herausrücken. Das ausgeblendete Strahlenstück ist jetzt etwas länger, die Verkleinerung größer als bei der ersten Versuchsreihe (1 : 8). Hierdurch wird die verwendete Winkelöffnung des benutzten Lichtes kleiner, die Spiegelbilder zeigen nicht mehr den starken Abfall von innen nach außen. Es ist nur mehr die Drehspiegelanordnung verwendet. Die entscheidenden Versuche sind an H-Strahlen in He durchgeführt, und zwar bei verschiedenen Drucken, auf deren Festhaltung erhöhte Sorgfalt verwendet wurde. Die erste Druckstufe betrug 0,05 mm Hg, die zweite 0,16. Da eine dritte Stufe in annähernd gleichem Intervall bereits zu Drucken geführt hätte, welche für eine einwandfreie Gastrennung durch die Kathode zu hoch gewesen wären, so wurde statt dessen im Beobachtungsraum Hg zugesetzt. Beim Durchgang von H-Strahlen durch Hg-Dampf erhält man im Spektrum nur Hg-Linien. Hieraus ist zu schließen, daß die H-Linien schlecht angeregt, wahrscheinlich aber stark gestört werden, so daß dieser Zusatz die erstrebte dritte Stufe höchster Störung erwarten läßt. Der Zusatz erfolgte in der Weise, daß am Beobachtungsraum ein mit Hg gefülltes Rohr durch ein kurzes Verbindungsstück angeschmolzen wurde. Das Hg wurde im Wasserbad auf 90° erhitzt und auf dem gleichen Wege wie das He über eine stark gekühlte Leitung abgepumpt. Die Höhe des Hg-Dampfdruckes im Beobachtungsraum kann nicht angegeben werden.

Ferner wurde das zu untersuchende Licht in seine polarisierten Komponenten parallel und senkrecht zum Kanalstrahl zerlegt, und zwar aus folgender Erwägung: Wenn der gesuchte Effekt, wie wir annehmen, mit der polarisierten Natur des Kanalstrahllichtes zusammenklingt, so ist er

[1]) Fig. 1 entspricht dieser neuen Ausführung.

in derjenigen Komponente zu suchen, deren Überwiegen die Polarisation ausmacht; das ist die parallel zum Kanalstrahl polarisierte. Zerlegt man demgemäß mittels einer Wollastonplatte in Komponenten parallel und senkrecht zum Kanalstrahl, deren elektrischer Vektor also nach der Spiegelung senkrecht bzw. parallel zum Kanalstrahl schwingt, so bedeutet dies vor der Spiegelung für das emittierte Licht eine senkrecht bzw. unter 45^0 geneigte Orientierung seines elektrischen Vektors. Für erstere Komponente ist also der volle Effekt zu erwarten, für den anderen nur etwa die Hälfte.

Endlich ist zu bemerken, daß die Intensitätsmessung jetzt mittels Intensitätsmarken durchgeführt wurde, welche die gleichen Spektrallinien in kontinuierlichem Abfall auf der photographischen Platte wiedergaben. Diese Marken sind in Anlehnung an unsere in der Zeitschrift für Astrophysik ausführlich beschriebene Methode hergestellt worden: Zwischen dem rechteckig ausgeblendeten Kondensor und dem Spektrographenspalt befindet sich eine Schneide, durch die die Spaltbeleuchtung in der Spaltrichtung kontinuierlich variiert wird. Man erhält dann im Spektrum Linien, deren Schwärzungsabfall einer linearen Intensitätsabnahme entspricht. Zur Ermittlung der Intensitätsverhältnisse bestimmt man in den zu vergleichenden Linien die Entfernungen von Punkten gleicher Schwärzung vom Nullpunkt der Intensität. Der Quotient dieser Entfernung ist das gesuchte Intensitätsverhältnis. Benutzt man das kontinuierlich geschwächte Spektrum nur als Vergleichsspektrum, so muß man in folgender Weise vorgehen: Man sucht auf der Vergleichslinie gleicher Wellenlänge die Stellen auf, deren Schwärzungen mit denen der zu messenden Linien übereinstimmen, bestimmt deren Entfernungen vom Nullpunkt der Intensität und erhält das Intensitätsverhältnis wiederum als deren Quotient. Zur Bestimmung des Nullpunktes der Intensität kann man zwei benachbarte Linien verwenden. Die Methode ist in unserer zitierten Arbeit ausführlich beschrieben. Selbstverständlich muß man beim Photometrieren auf Konstanz des Photometers achten, was in unserem Falle durch Mitregistrieren des Schleiers und des Dunkelausschlages geschehen ist.

Das Ergebnis der durchgeführten Untersuchung ist in Tabelle 4 wiedergegeben. Dieselbe enthält nur Messungen an H_β, da bei H_γ die Hg-Linie 4358 überlagert, H_δ ist zu schwach, bei H_α ist der Effekt gut meßbar, aber bei höheren He-Drucken sind Überlagerungen der benachbarten starken He-Linien 6678 infolge der im Roten sehr geringen Dispersion unseres Prismas bereits bemerkbar; H_β liegt immer genügend isoliert.

Tabelle 4. Axialität von H_β.

1. Stufe: $p = 0{,}05$				2. Stufe: $p = 0{,}16$				3. Stufe: $p = 0{,}16 + Hg$			
∥ pol. Komp.		⊥ pol. Komp.		∥ pol. Komp.		⊥ pol. Komp.		∥ pol. Komp.		⊥ pol. Komp.	
rechts	links	rechts	links	rechts	links	rechts	links	rechts	links	rechts	links
1,24	1,15	1,13	1,15	1,30	1,27	1,27	1,24	—	—	—	—
1,24	1,17	1,13	1,11	1,50	1,28	1,30	1,27	—	—	—	—
1.14	1,09	1,09	1,09	1,37	1,39	1,20	1,18	1,57	1,38	1,33	1,23
—	—	—	—	1,37	1,30	1,26	1,21	1,50	1,40	1,29	1,20
Mittel 1,17		1,12		1,35		1,24		1,46		1,26	
Farbenkorrektur — 5 %											
1,11		1,06		1,28		1,18		1,39		1,20	

Die Tabelle gestattet folgende allgemeine Schlüsse:

1. Der Axialitätseffekt an H-Strahlen in He ist mit einem Maximalwert von rund 1,40 einwandfrei und weit außerhalb der Fehlergrenzen erwiesen.

2. Der zunehmende Gang mit steigendem Druck, also steigender Störung, ist klar sichtbar.

3. Die parallel dem Kanalstrahl polarisierte Lichtkomponente zeigt den Effekt annähernd doppelt so stark als die senkrecht polarisierte Komponente.

In Fig. 6 ist der Effekt an H_β in beiden polarisierten Komponenten in dreifacher linearer Vergrößerung abgebildet[1]). Die aufeinandergelegten Photometerkurven der beiden Spiegelbilder der parallel polarisierten Komponente befinden sich daneben. Man sieht die sich deckenden Kurven der ruhenden He-Linien 4713, 4922 und 5016, dazwischen die um den Dopplereffekt gegeneinander verschobenen Linien $H_{\beta_{45}}$ und $H_{\beta_{135}}$ mit dem großen Intensitätsunterschied.

An *H*-Strahlen in H_2 wurde mit der gleichen Anordnung bei einem Druck von 0,20 mm für 4472 ein Axialitätswert von 1,20 erhalten. Der Effekt verschwand so gut wie vollständig bei Minderung des Druckes auf 0,07 mm und Beseitigung des Austrittsspaltes, wodurch der Kanalstrahl auf den vollen Querschnitt des Kathodenkanals (0,2 mm Durchmesser) anwuchs. Es bestätigte sich also die erwartete starke Abhängigkeit vom

[1]) In der Reproduktion des Spektrogramms erscheinen die Schwärzungsunterschiede nicht so stark wie im Negativ.

Druck und von der Intensität des Strahles. An ruhenden Gasen konnte weder bei He noch bei H_2 ein Effekt nachgewiesen werden.

Wenn die beschriebenen Versuche die Axialität an sich klar erkennen lassen, so muß leider betont werden, daß sie nicht hinreichen, um auf die tiefer liegenden Fragen Antwort zu geben, die den Anlaß zur Aufsuchung

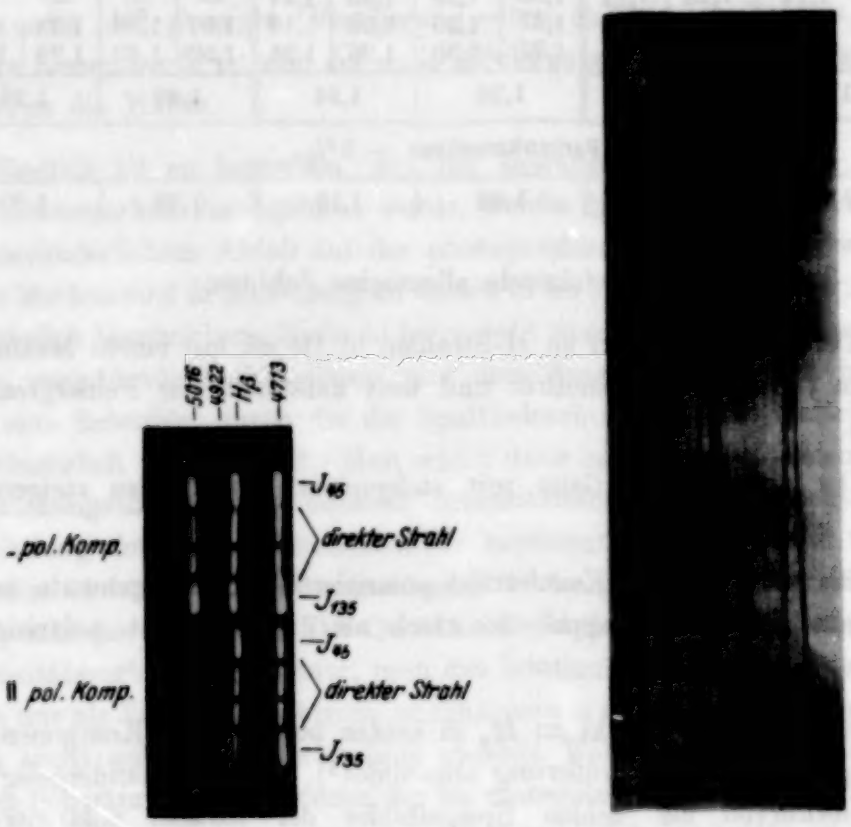


Fig. 6. H-Strahlen in He. 35 kV. $p_{He} = 0{,}16$ mm.

des Effektes gegeben haben. Schon in der ersten Arbeit von Stark ist als Ziel des Versuchs die Frage gestellt, ob auf diesem Wege eine Abweichung von der klassischen Annahme der kugelförmigen Symmetrie der elementaren Lichtemission festgestellt und die Richtigkeit der Lichtquantenvorstellung erwiesen werden könne, die in ihrer schärfsten Formulierung als Nadelstrahlung bekannt ist. Die Antwort wird wesentlich von der zahlenmäßigen Größe des reinen Effekts abhängen. Auf diese Größe lassen aber die ermittelten Zahlen noch keinen Schluß ziehen. Denn wenn unsere Annahme richtig ist, daß beim Leuchten des Kanalstrahles der reinen axialen Emission ein nicht axiales abklingendes Leuchten überlagert ist — und die ganzen Versuche bestätigen diese Auffassung —, so wäre die reine Axialität erst

bei Drucken zu finden, bei welchen die Störung das ganze überlagerte Abklingleuchten vollständig beseitigt. Bei solchen Drucken kann man aber nicht beobachten, denn lange bevor sie erreicht sind, wird der Kanalstrahl in dem Gas diffus, die Richtungsbevorzugung, die zu jeder Abweichung von der Symmetrie notwendig ist, geht verloren und der Versuch wird aussichtslos. Es bleibt nur die Möglichkeit, den reinen Axialitätswert durch rechnerische Extrapolation zu ermitteln. Bezeichnet man zu diesem Zweck die axial verlaufende Komponente mit i, die rücklaufende mit i', die überlagerte symmetrische Intensität mit I und bleibt bei der Annahme, daß nur die letztere bei steigendem Druck gestört wird — weil die andere zu schnell abklingt —, so ist die gemessene Axialität beim Druck p:

$$A_p = \frac{i + J_p}{i' + J_p},$$

$$J_p = \frac{fp}{1 + \frac{\beta}{\alpha} p}.$$

Letztere Gleichung besagt, daß die abklingende Intensität bei steigendem Druck im Verhältnis $1 : \left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\right)$ geschwächt wird. Nimmt man für den obigen Versuch für H_β in Helium als Störungsverhältnis $\frac{\beta}{\alpha} = 0{,}3$ an — diese Zahl dürfte nach unseren Untersuchungen im zweiten Teil der Arbeit ungefähr richtig sein — und bezeichnet mit I_0 den vollen Wert der abklingenden Intensität bei der Störung 0, so wird unter Benutzung der Zahlen der obigen Tabelle

$$1{,}11 = \frac{i + \frac{J_0}{2{,}5}}{i' + \frac{J_0}{2{,}5}}, \quad 1{,}28 = \frac{i + \frac{J_0}{5{,}8}}{i' + \frac{J_0}{5{,}8}}$$

und hieraus $0{,}18\, i' = 0{,}00 \ldots I_0$, d. h. i'/J_0 ist eine kleine Zahl, deren Berechnung die Kenntnis aller eingehenden Größen auf mindestens drei Dezimalen erfordern würde. Eine solche Genauigkeit ist aber auch bei sehr erheblichen Verbesserungen der Messungen unerreichbar. Der richtige Wert von i'/J_0 und demgemäß auch der der wirklichen Axialität i/i' ist also auf diesem Wege nicht zu ermitteln.

Etwas bestimmter kann die Antwort auf eine andere, ebenfalls von Stark angeschnittene allgemeine Frage lauten: Ob aus der gemessenen

Axialität der Lichtemission ein Schluß auf einen axialen Bau des emittierenden Atoms erlaubt sei. Nach den vorliegenden Versuchen ist die Axialität nicht eine gleichmäßige Eigenschaft bewegter Kanalstrahllinien, auch dann nicht, wenn man den durch die verschiedene Störungsempfindlichkeit hereinkommenden Unterschieden Rechnung trägt. Besonders hervorzuheben ist hier der negative Befund an der He-Linie 3889. Diese Linie ist mit Sicherheit unter gleichen Bedingungen von Strahl und Gasfüllung erheblich stärker gestört als die Linien der diffusen Triplettnebenserie. Es ist uns aber nicht gelungen, an ihr einen axialen Effekt nachzuweisen. Er ist zum mindesten viel geringer als z. B. bei 4472. Die Axialität ist also eine spezifische Eigenschaft der Spektrallinien und der sie erzeugenden Atomzustände, nicht eine allgemeine gleichmäßige Folge des lichterregenden Stoßes.

Über das Verhalten idealer Gase bei höchsten Temperaturen; ein Beitrag zum Problem: Materie und Strahlung.

Von **K. Bennewitz** in Jena.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1931.)

Es wird die relativistische Behandlung eines Bose-Einsteinschen Gases durchgeführt. Für $\lim J = \infty$ wird eine Verteilungsfunktion bzw. eine Energiegleichung erhalten, die sowohl Materie wie Strahlung darstellen.

§ 1. Nachdem Planck[1]) bereits 1908 die Relativitätstheorie in die Thermodynamik hineingetragen hatte, führte 1911 F. Jüttner[2]) auf seine Veranlassung die relativistische Erweiterung der Statistik eines idealen Gases durch. Er kam zu einer geschlossenen Lösung, die zwar die Gasgleichung unverändert ließ, aber eine Anomalie in der Energie zu erkennen gab, indem diese über die Linearität hinaus ansteigt. Seine Diskussion beschränkt sich hauptsächlich auf das mittlere Temperaturgebiet, bei dem die Abweichung gerade bemerkbar werden müßte; da aber auch dieses schon ganz extrem, nämlich bei etwa 10^{12} Grad liegt, schien eine Betrachtung noch höherer Temperaturen außerhalb jeden Interesses.

Nun ist neuerdings von seiten der Astrophysik die Skale möglicher Sterntemperaturen so weit nach oben hin ausgedehnt worden, daß Fragen dieser Art vielleicht wieder aktuell werden könnten. Aber auch die Entwicklung der Lichtquantentheorie läßt eine solche Betrachtung als wünschenswert erscheinen, insofern als mit wachsender Temperatur sich die Geschwindigkeit der Massenpartikel der des Lichtes unbegrenzt nähert und damit die Möglichkeit bestünde, eine Brücke zwischen Partikel und Photon zu schlagen.

Bei diesem Prozeß der Aufheizung eines Gases tritt natürlich eine stufenweise Dissoziation der Molekel in Atome, Kerne und Elektronen und wahrscheinlich weiter in Protonen oder Heliumkerne ein, was sich in einer Energiegleichung natürlich bemerkbar machen müßte. Von solchen Komplikationen sehen wir vollständig ab, da sie für das eigentliche Problem nur untergeordnete Bedeutung haben. Unter einem Teilchen oder einer Molekel wollen wir im folgenden immer ein einheitliches, keiner gewöhnlichen Dissoziation fähiges Massengebilde verstehen, wie es auch Jüttner tat.

---

[1]) M. Planck, Ann. d. Phys. **26**, 1, 1908.
[2]) F. Jüttner, ebenda **34**, 856, 1911.

Wir beginnen mit der Untersuchung des Verhaltens der relativistischen Eigenenergie E pro Mol Gas im Limes für hohe Temperaturen unter Benutzung der von Jüttner gegebenen allgemeinen Gleichung:

$$E = N m_0 c^2 \frac{(6+\beta^2)\cdot H_1^{(1)}(i\beta) - 3\beta i H_0^{(1)}(i\beta)}{\beta[2H_1^{(1)}(i\beta) - \beta i H_0^{(1)}(i\beta)]}, \tag{1}$$

mit

$$\beta = \frac{m_0 c^2}{kT}. \tag{2}$$

Hierin bedeutet m_0 die relativistische Ruhemasse; N die Loschmidtsche Zahl, $H_0^{(1)}$ und $H_1^{(1)}$ sind die Hankelschen Zylinderfunktionen nullter und erster Ordnung. Für hinreichend tiefe Temperaturen, d. h. große β, gilt nach Jüttner folgende semikonvergente Entwicklung:

$$E = N m_0 c^2 + \frac{3}{2} NkT + \frac{15}{8}\frac{Nk^2}{m_0 c_2} T^2 - \frac{15}{8}\frac{Nk^3}{m_0^3 c^4} T^3 \ldots \tag{3}$$

Beim absoluten Nullpunkt ist nur das erste Glied, die relative Ruheenergie vorhanden; das zweite Glied drückt die klassische Energie des Gases aus, über die hinaus sich mit steigender Temperatur weitere, in Summa positive Glieder bemerkbar machen. Für die Grenze $T \to \infty$, also $\beta \to 0$, gilt nun[1])

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{\beta\to 0} i H_0^{(1)}(i\beta) = \frac{2}{\pi}\ln\frac{2}{\gamma\beta} \\ \text{und}\quad &\lim_{\beta\to 0} H_1^{(1)}(i\beta) = -\frac{2}{\pi\beta} \quad (\text{wo } \gamma = 1{,}7811\ldots). \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Damit wird (1):

$$\lim_{\beta\to 0} E = N m_0 c^2 \frac{-(6+\beta^2)\frac{2}{\pi\beta} - 3\beta\frac{2}{\pi}\ln\frac{2}{\gamma\beta}}{-2\beta\cdot\frac{2}{\pi\beta} - \beta^2\frac{2}{\pi}\ln\frac{2}{\gamma\beta}}$$

$$= NkT \frac{(6+\beta^2) + 3\beta^2\ln\frac{2}{\gamma\beta}}{2+\beta^2\ln\frac{2}{\gamma\beta}}. \tag{5}$$

Beim Grenzübergang dürfen wir schreiben:

$$\lim_{\beta\to 0}\left(\beta^2\ln\frac{2}{\gamma\beta}\right) = \lim\frac{\ln\frac{2}{\gamma\beta}}{\frac{1}{\beta^2}} = \lim\frac{\beta^2}{2} = 0.$$

---

[1]) E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln, S. 96.

Also schließlich:

$$\lim_{T\to\infty} E = 3NkT. \tag{6}$$

Dies Ergebnis ist in zweifacher Beziehung merkwürdig; einmal hat sich der klassische Faktor $^3/_2$ verdoppelt und zweitens ist die Ruheenergie verschwunden. Bevor wir dies interpretieren, wollen wir den gesamten Verlauf von E, wie er sich aus Gleichung (1) ergibt, sowie den der spezifischen Wärme gemäß der aus (1) abgeleiteten Gleichung:

$$C_v = Nk\beta\left[\frac{\left(2\beta+\frac{6}{\beta}\right)H_1^{(1)}(i\beta)-(\beta^2+3)\,iH_0^{(1)}(i\beta)}{2H_1^{(1)}(i\beta)-\beta iH_0^{(1)}(i\beta)}\right.$$
$$\left.-\frac{[(\beta^2+6)H_1^{(1)}(i\beta)-3\beta iH_0^{(1)}(i\beta)]\,\beta H_1^{(1)}(i\beta)}{[2H_1^{(1)}(i\beta)-\beta iH_0^{(1)}(i\beta)]^2}\right] \tag{7}$$

uns vor Augen führen.

Während C_v eine universelle Funktion von β, d. h. des Ausdrucks T/m_0 ist, gilt das nicht für E, da hier noch m_0 explizit auftritt, wohl aber für E/m_0. Tabelle 1 gibt einige Werte für E/Nm_0c^2 als Funktion von $\frac{1}{\beta}=\frac{kT}{m_0c^2}$; zugleich sind die zugehörigen Temperaturen für Helium und das Elektron beigefügt. Tabelle 2 enthält die Größen C_v/Nk in gleicher Anordnung.

Tabelle 1.

$T_{(He)}$	T_Θ	β	$\frac{kT}{m_0c^2}$	$\frac{E}{Nm_0c^2}$
0	0	∞	0	1
$0{,}1\cdot10^{12}$	$0{,}14\cdot10^{8}$	424	0,0024	1,003
1	1,39	42,4	0,0236	1,037
4,24	5,91	10	0,100	1,170
8,48	11,82	5	0,200	1,365
14,1	19,64	2	0,333	1,649
42,4	59,1	1	1	3,378
84,8	118	0,5	2	6,235
141	196	0,3	3,33	10,12
424	591	0,1	10	30,07
4240	5910	0,01	100	300

Fig. 1 gibt den Energieverlauf wieder, und zwar bedeutet Kurve A die relativistische Eigenenergie E. Sie beginnt bei $T=0$ mit dem Wert E_0 (Ruheenergie), steigt anfänglich parallel der klassischen Energie $E'=\frac{3}{2}NkT$ (Kurve B), d. h. auf der um E_0 vergrößerten Kurve C, um allmählich in die Asymptote $3NkT$ (Kurve D) überzugehen.

Tabelle 2.

$T_{(He)}$	T_ϑ	β	$\frac{kT}{m_0 c^2}$	$\frac{C_v}{Nk}$
0	0	∞	0	1,500
$0{,}42 \cdot 10^{12}$	$0{,}59 \cdot 10^{8}$	100	0,01	1,538
1,06	1.48	40	0,025	1,591
2,16	3,01	20	0,05	1,674
4,24	5,91	10	0,1	1,823
8,48	11,82	5	0,2	2,060
14,1	19,6	3	0,333	2,286
21,6	30,1	2	0,5	2,480
42,4.	59,1	1	1	2,752
141	196,4	0,3	3,33	2,962
424	591	0,1	10	2,995
∞	∞	0	∞	3,000

Dieses merkwürdige Verhalten ähnelt nun durchaus den Energieverhältnissen an Oszillatorsystemen, bei denen die durch die Quantenmechanik geforderte und in Bandenspektren aufgefundene Nullpunktsenergie allmählich in thermische Energie übergeht. Aber während es sich dort um Quanteneffekte handelt, liegt hier ein relativistischer Effekt vor,

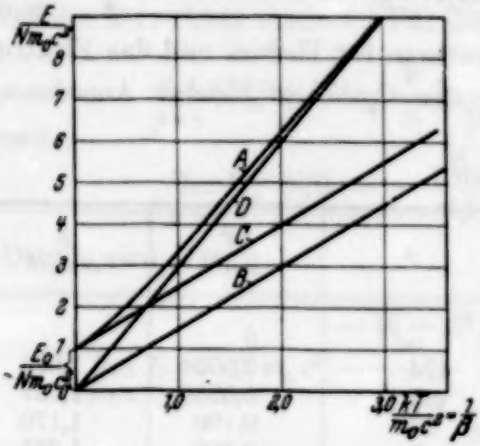


Fig. 1.
Eigenenergie eines relativistischen Gases.

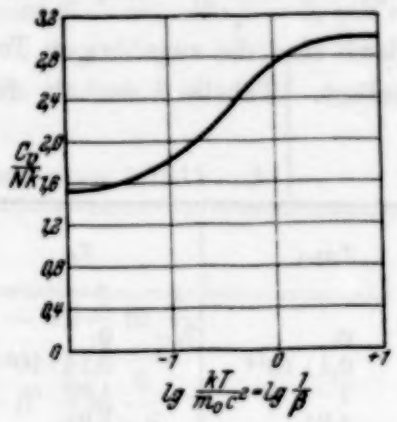


Fig. 2.
Spezifische Wärme eines relativistischen Gases.

der mit ersteren von vornherein gar nichts zu tun hat. Auch die bisweilen gebrauchte Bezeichnung „Nullpunktsenergie" für die relativistische Größe $m_0 c^2$ darf nicht dazu verleiten, beide Größen als ursprünglich gleichbedeutend zu betrachten. Offenbar liegt nun aber tatsächlich eine weitgehende Äquivalenz vor. Man erkennt dies weiter aus der Kurve der spezifischen Wärme C_v (Fig. 2), die stark an das quantenmäßige Verhalten von Oszillatorsystemen erinnert. (Als Abszisse wurde hier $\lg \frac{1}{\beta} = \lg \frac{kT}{m_0 c^2}$ gewählt, um einen hinlänglichen Temperaturbereich zu umfassen.)

Der asymptotische Übergang von Kurve A (Fig. 1) in die den Nullpunkt schneidende Gerade D ist nun kaum anders zu deuten, als daß die ursprünglich vorhandene Ruheenergie E_0, die als „athermisch" aufzufassen ist und die Ruhemasse m_0 repräsentiert, mit wachsender Temperatur in „thermische", d. h. am thermodynamischen Gleichgewicht beteiligte, Energie übergeht. Das ist aber ein völlig neuer Gesichtspunkt, der nur am statistischen System gewonnen werden konnte. Denn wenn auch die Verwandelbarkeit von Masse in Energie seit Einsteins grundlegenden Untersuchungen zum festen Bestande gehört, war eine Verknüpfung dieses Vorganges mit der Temperatur bisher wohl nicht näher diskutiert worden. Das Anwachsen der spezifischen Wärme ist also nicht nur eine Folge der gewöhnlichen Massenveränderlichkeit in der Relativitätstheorie, sondern bedeutet offenbar einen Eingriff in die Ruhemasse selbst. Während die Molekulargeschwindigkeiten sich der Lichtgeschwindigkeit nähern, verschwindet der Einfluß der Ruhemasse, nicht etwa so, daß sich die Konstante m_0 ändert, was sinnlos wäre, sondern daß sie funktional aus der Energiegleichung verschwindet. Dies Ergebnis läßt sich so deuten, daß das Molekül die Eigenschaften eines Photons annimmt.

Der Umstand, daß die Eigenenergie E gerade in den doppelten Wert der klassischen, von E_0 freien Energie einmündet, bedarf noch einer Klarstellung. Daß diese Frage nichts mit der Größe der Ruheenergie zu tun hat, geht schon daraus hervor, daß letztere individuell, erstere universell ist. Die Erklärung muß sich aus den Ansätzen ergeben, die der Energieformel Jüttners zugrunde liegen. Wir vermuten folgenden Sachverhalt, der sich im weiteren bestätigen wird.

Die Eigenenergie E ist durch Nmc^2 festgelegt, worin m dynamisch die Impulsmasse, also statistisch die im Sinne von Freiheitsgraden in Erscheinung tretende Masse bedeutet. Fassen wir nun andererseits c als Grenzgeschwindigkeit auf, der eine Partikel bei zunehmender Temperatur zustrebt, so können wir die obige Größe vergleichen mit der klassisch verstandenen Größe $\lim_{q \to c} \frac{1}{2} N m \cdot q^2$ (q = Geschwindigkeit). Offenbar beruht unser Ergebnis [Gleichung (6)] auf dem gleichen Faktor 2.

Noch eine andere Beziehung läßt sich heranziehen. In der Gastheorie gilt

$$pv = \tfrac{2}{3} E', \tag{8}$$

für die Strahlung lautet die entsprechende Gleichung

$$pv = \tfrac{1}{3} E. \tag{9}$$

Beide Gleichungen unterscheiden sich nicht nur durch den Faktor 2, sondern auch dadurch, daß in (8) die klassische Energie E', in (9) die Eigenenergie E vorkommt. Ihre Verknüpfung ergibt sich so: In der relativistisch behandelten kinetischen Gastheorie wird

$$pv = \tfrac{1}{3} N m q^2$$

(q = Geschwindigkeit), während die kinetische Energie

$$E - E_0 = N (m - m_0) c^2.$$

Es folgt nun

$$\frac{E - E_0}{pv} = 3 \frac{m - m_0}{m} \cdot \frac{c^2}{q^2} = 3 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}\right) \frac{c^2}{q^2}, \qquad (10)$$

woraus sich für den Fall des Gases ($q \ll c$) ergibt: $\frac{3}{2}$, für den Fall des Photon ($q = c$): 3, ganz entsprechend (8) und (9), da dann E_0 neben E verschwindet. Wenn Planck[1]) die Form (9) als charakteristisch für die Maxwellschen Gleichungen erklärt, so sieht man hieraus, daß sie für jedes in bezug auf die Lorentztransformation invariante System, also auch für die Maxwellschen Gleichungen gültig ist. Auch hier zeigt sich ein enger Zusammenhang zwischen Materie und Strahlung.

§ 2. In dem Bestreben, Materie und Strahlung unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen, hat Einstein einen wichtigen Schritt getan. Nachdem Bose[2]) gezeigt hatte, daß man ein Photonengas, um zur Planckschen Energieverteilung zu gelangen, nach einer neuartigen Statistik behandeln muß, übertrug Einstein[3]) dieses Verfahren auf das materielle Gas. Die Erweiterung, die er vornahm, beruhte auf der Einführung einer Konstanten (B') in die Verteilungsfunktion, die vornehmlich den Zweck hat, die Konstanz der Teilchenzahl eines materiellen Gases mit der Veränderlichkeit der Photonenzahl der Strahlung in Einklang zu bringen. Dieser Schritt ist notwendig, aber noch nicht ausreichend, wie zuerst gezeigt werden soll.

Die Einsteinsche Energieverteilung eines materiellen (einatomigen idealen) Gases lautet, wenn ε' die nichtrelativistische Energie ist,

$$N(\varepsilon') = \frac{2V}{\pi^{1/2} h^3} (2 \pi m_0)^{3/2} \frac{\varepsilon'^{1/2}}{e^{B' + \frac{\varepsilon'}{kT}} - 1} d\varepsilon'. \qquad (11)$$

---

[1]) Wärmestrahlung, IV. Auflage.
[2]) Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.
[3]) A. Einstein, Berl. Sitzungsber. 1924, S. 261, 1925, S. 3.

Ersetzen wir hierin ε' durch den nichtrelativistischen Impuls g' nach

$$\varepsilon' = \frac{g'^2}{2 m_0}, \tag{12}$$

so folgt, wenn wir noch $e^{B'}$ durch a ersetzen:

$$N(g') = \frac{4\pi V}{h^3} \cdot \frac{g'^2}{a e^{\frac{g'^2}{2 m_0 k T}} - 1} d g'. \tag{13}$$

Die Integration dieses Ausdrucks $\left(\text{mit } x = \frac{g'}{\sqrt{2 m_0 k T}}\right)$ liefert die gesamte Teilchenzahl:

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} (2 m_0 k T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^2 d x}{a e^{x^2} - 1}.$$

Das Integral wird in Reihe entwickelt:

$$\int_0^\infty = \sum_n^{1,\infty} \frac{1}{a^n} \int_0^\infty x^2 e^{-n x^2} d x = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \sum_n \frac{1}{a^n} \cdot \frac{1}{n^{3/2}},$$

also

$$N = \frac{V (2\pi m_0 k T)^{3/2}}{h^3} \cdot \sum_n^{1,\infty} \frac{1}{a^n} \cdot \frac{1}{n^{3/2}}. \tag{14}$$

Soll nun das Gas für $\lim T = \infty$ in Photonen übergehen, wie wir es erwarten, so müßte N zugleich die Zahl der letzteren (P) darstellen. Diese können wir nun aus der Planckschen Energieverteilung der Strahlung ermitteln:

$$P = \frac{8\pi V}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2}{e^{\varepsilon/kT} - 1} d\varepsilon.$$

Es folgt mit

$$x = \frac{\varepsilon}{k T} \quad \text{und} \quad \sum_n^{1,\infty} \int_0^\infty x^3 e^{-n x} d x = 2\Sigma \frac{1}{n^3} \left[= \frac{2\pi^3}{25{,}7946\ldots} \right]$$

$$P = \frac{V \cdot 16\pi k^3 T^3}{c^3 h^3} \sum_n^{1,\infty} \frac{1}{n^3}. \tag{15}$$

Die Bestimmungsgleichung für a, (14), läßt sich nun auch im Limes $T = \infty$ auf keine Weise der Gleichung (15) angleichen; würde man nämlich durch Gleichsetzung von N und P ein a ermitteln, so sollte andererseits ja $a = e^{B'} = 1$ gemäß der Boseschen Verteilung der Photonen sein, was unerfüllbar ist.

§ 3. Ganz anders verhält es sich, wenn wir das materielle Gas relativistisch behandeln. Die Erklärung der obigen Unstimmigkeit liegt in

der Beziehung (12) $\varepsilon = g'^2/2\,m_0$ für das nichtrelativistische Gas, während für Photonen gilt:

$$\varepsilon = gc. \tag{16}$$

Für ein relativistisches Gas ergibt sich folgendes. Bezeichne g den Impuls, q die Geschwindigkeit, so ist

$$g = mq = m_0 \frac{q}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}},$$

also

$$\sqrt{1+\frac{g^2}{m_0^2 c^2}} = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}. \tag{17}$$

Weiter ist

$$\varepsilon = mc^2 = m_0 \frac{c^2}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}},$$

also mit (17)

$$\varepsilon = m_0 c^2 \sqrt{1+\frac{g^2}{m_0^2 c^2}}. \tag{18}$$

Da nun g beliebig wachsen kann, ergibt sich für den

$$\lim_{g\to\infty} \varepsilon = gc\sqrt{1+\frac{m_0^2 c^2}{g^2}} \to gc \tag{19}$$

in völliger Übereinstimmung mit der Photonenbeziehung (16). Da dem Grenzübergang $g \to \infty$ statistisch ein $T \to \infty$ entspricht, ist die Konvergenz eines relativistischen Bose-Einsteinschen Gases mit einem Photonengas im Limes $T \to \infty$ eigentlich bereits bewiesen; wir wollen die Rechnung aber durchführen, um die allgemeine Verteilungsfunktion zu erhalten. Dabei tritt noch eine Eigentümlichkeit hinsichtlich der Photonenzahl auf.

Sei $d\omega$ das Volumen der s. Kugelschale im Impulsraum, so gilt

$$d\omega = 4\pi g_s^2\, dg_s. \tag{20}$$

Aus (18) folgt

$$g_s = \sqrt{\frac{\varepsilon_s^2}{c^2} - m_0^2 c^2} \quad \text{und} \quad dg_s = \frac{\varepsilon_s}{g_s c^2}\, d\varepsilon_s,$$

also in (20) eingesetzt

$$d\omega = \frac{4\pi\varepsilon_s^2}{c^3}\sqrt{1-\frac{m_0^2 c^4}{\varepsilon_s^2}}\, d\varepsilon_s. \tag{21}$$

Sei Z_s die Zellenzahl in der s. Kugelschale und wie üblich h^3/V das Zellenvolumen im Impulsraum, so gilt

$$Z_s = \frac{V}{h^3}\, d\omega. \tag{22}$$

Aus der Bose-Einsteinschen Verteilungsfunktion, in der $Z_{j\,s}$ die Zahl der mit j Teilchen besetzten Zellen in der s. Kugelschale bedeutet,

$$Z_{j\,s} = \alpha_s e^{-jB-\frac{j\varepsilon_s}{kT}} \tag{23}$$

folgt für die mittlere Teilchenzahl in einer Zelle der s. Schale ($\overline{N_j^s}$):

$$\overline{N_j^s} = \frac{\sum_j j Z_{j\,s}}{\sum_j Z_{j\,s}} = \frac{1}{e^{B+\frac{\varepsilon_s}{kT}}-1}. \tag{24}$$

Die gesamte Teilchenzahl $N(\varepsilon_s)$ der s. Schale erhält man aus (21), (22) und (23) zu

$$N(\varepsilon_s) = Z_s \cdot \overline{N_j^s} = \frac{4\pi V}{c^3 h^3}\sqrt{1-\frac{m_0^2 c^4}{\varepsilon_s^2}}\cdot\frac{\varepsilon_s^2}{e^{B+\frac{\varepsilon_s}{kT}}-1}\,d\varepsilon_s \tag{25}$$

als die gesuchte Energieverteilungsfunktion, die nun für materielle Teilchen und Photonen zugleich gelten soll.

Wir entwickeln folgende Spezialfälle.

A. Photonen. Das Auftreten eines endlichen B in der Gleichung ist eine Folge der bei Gasen notwendigen Variationsbedingung $\delta N = 0$, die bei Photonen unzulässig ist; daraus ist zu schließen, daß hier $B = 0$ für alle Temperaturen ist; überdies gilt $m_0 = 0$. Damit wird (25)

$$N(\varepsilon_s)\ (\text{Photonen}) = \frac{4\pi V}{c^3 h^3}\,\frac{\varepsilon_s^2}{e^{\frac{\varepsilon_s}{kT}}-1}\,d\varepsilon_s. \tag{26}$$

Dies unterscheidet sich von der Planckschen Verteilung um den Faktor 2, ebenso wie früher bei Bose. Dieser verdoppelt den Wert unter Berufung auf die Eigenschaft der Strahlung, in zwei verschieden polarisierten Formen zu existieren. Diese Verdopplung etwa auf Gleichung (25) anzuwenden, wäre durchaus falsch, wie wir sehen werden. Vorläufig nehmen wir diese — schon von anderer Seite gerügte — Diskrepanz zur Kenntnis.

B. Materielles Gas. Hier haben wir die Größe $e^B = a$ durch Integration von (25) und Gleichsetzung mit der Gesamtzahl N der Teilchen zu bestimmen. Da indessen die untere Grenze des relativistischen ε nicht Null, sondern $m_0 c^2$ ist, transformieren wir (25) besser zuerst in die Impulsverteilungsfunktion, die auch aus (22), (20), (24) und (18) direkt folgt,

$$N(g_s) = Z_s \cdot \overline{N_j^s} = \frac{4\pi V}{h^3}\cdot\frac{g_s^2}{a\,e^{\beta\sqrt{1+\frac{g^2}{m_0^2 c^2}}}-1}\,dg_s, \tag{27}$$

wo $a = e^B$ und $\beta = \frac{m_0 c^2}{kT}$ gesetzt wurde. Hierin führen wir die Hilfsgröße ϱ ein durch

$$g_s = m_0 c \operatorname{Sin} \varrho; \quad dg_s = m_0 c \operatorname{Cof} \varrho \, d\varrho \tag{27a}$$

und erhalten

$$N(g_s) = \frac{4\pi V m_0^3 c^3}{h^3} \cdot \frac{\operatorname{Sin}^2 \varrho \operatorname{Cof} \varrho}{a e^{\beta \operatorname{Cof} \varrho} - 1} d\varrho. \tag{28}$$

Die Integration liefert, weil ϱ von Null bis ∞ läuft:

$$J = \frac{N h^3 a}{4\pi V m_0^3 c^3} = \int_0^\infty \frac{e^{-\beta \operatorname{Cof} \varrho}}{1 - \frac{1}{a} e^{-\beta \operatorname{Cof} \varrho}} \operatorname{Sin}^2 \varrho \operatorname{Cof} \varrho \, d\varrho.$$

Dies läßt sich mit

$$\operatorname{Sin}^2 \varrho \operatorname{Cof} \varrho = \tfrac{1}{4} (\operatorname{Cof}^3 \varrho - \operatorname{Cof} \varrho)$$

schreiben:

$$J = \frac{1}{4} \sum_n^{1,\infty} \frac{1}{a^{n-1}} \int_0^\infty e^{-n\beta \operatorname{Cof} \varrho} (\operatorname{Cof}^3 \varrho - \operatorname{Cof} \varrho) \, d\varrho.$$

Nun ist

$$\int_0^\infty e^{-n\beta \operatorname{Cof} \varrho} \operatorname{Cof} l\varrho \, d\varrho = \frac{\pi}{2} i^{l+1} H_l^{(1)}(in\beta),$$

wo $H_l^{(1)}$ die Hankelsche Zylinderfunktion l. Ordnung ist. Damit wird

$$J = \frac{\pi}{8} \sum_n \frac{1}{a^{n-1}} [H_3^{(1)}(in\beta) + H_1^{(1)}(in\beta)].$$

Durch zweimalige Anwendung der Rekursionsformel

$$H_{j+1}^{(1)}(in\beta) + H_{j-1}^{(1)}(in\beta) = \frac{2j}{in\beta} H_j^{(1)}(in\beta)$$

erhält man nacheinander

$$\frac{N h^3}{4\pi V m_0^3 c^3} = -\frac{\pi}{2\beta} i \sum_n \frac{1}{a^n} \cdot \frac{1}{n} H_2^{(1)}(in\beta), \tag{29}$$

oder auch

$$\frac{N h^3}{4\pi V m_0^3 c^3} = -\frac{\pi}{\beta^2} \sum_n \frac{1}{a^n} \cdot \frac{1}{n^2} H_1^{(1)}(in\beta) + \frac{\pi}{2\beta} \sum_n \frac{1}{a^n} \cdot \frac{1}{n} i H_0^{(1)}(in\beta). \tag{30}$$

Damit ist die Bestimmungsgleichung für a, d. h. für e^B in Gleichung (25) gefunden, wenn auch in impliziter Form.

Wir wollen Gleichung (30) zur Prüfung von Gleichung (25) zuerst für den Fall Lim $T \to \infty$, d. h. $\beta \to 0$ anwenden. Unter Verwendung der Beziehungen (4) wird

$$\frac{N h^3}{4\pi V m_0^3 c^3} = \frac{2}{\beta^3}\left[\sum_n \frac{1}{a^n}\cdot\frac{1}{n^3} + \frac{\beta^3}{2}\sum_n \frac{1}{a^n}\cdot\frac{1}{n}\ln\frac{2}{n\gamma\beta}\right]_{\beta\to 0}.$$

Wie oben unter (5) gezeigt wurde, verschwindet das zweite Glied der Klammer; also wird mit (2)

$$N = \frac{V\cdot 8\pi k^3 T^3}{c^3 h^3}\cdot\sum_n \frac{1}{a^n}\cdot\frac{1}{n^3}. \tag{31}$$

Hat sich bei diesem Grenzübergang das materielle Gas in Photonengas verwandelt, so muß N gleich dem P der Gleichung (15) geworden sein. (15) und (31) müssen also gleich werden, was nur möglich ist, wenn $a = 1$ ist. Auf die Unstimmigkeit der Faktoren 8 und 16 wurde bereits hingewiesen, so daß sie hier unterdrückt werden darf. Wir sehen, daß die relativistische Gleichung (25) im Gegensatz zu (11) den gesuchten Übergang von Materie zu Strahlung leistet.

Diese Umwandlung braucht indessen nicht einzutreten. Bleibt aber die materielle Natur des Gases erhalten, so behält auch die Teilchenzahl N ihren ursprünglichen Wert. Alsdann läßt sich a aus Gleichung (31) direkt ermitteln und in (25) einführen. Der so erhaltene Ausdruck geht nun in der Grenze $J \to \infty$ in die Jüttnersche Verteilungsfunktion über, wie sich unschwer nachweisen läßt. Man sieht das auch sofort ein, wenn man beachtet, daß dann a wegen (31) fortgesetzt wächst; daß damit die 1 im Nenner von (25) unterdrückt werden kann und die Einsteinverteilung in die Maxwellsche (natürlich relativistische) übergeht.

Aber auch für gewöhnliche Temperaturen ($\beta \gg 1$) erhalten wir Anschluß sowohl an die Maxwellsche Verteilung, als auch an das Entartungsgebiet. Hierbei erweist sich der Übergang von ε auf das nichtrelativistische ε' als der naturgegebene. Wir dürfen setzen:

$$\varepsilon = m_0 c^2 + \varepsilon', \quad \text{wo} \quad \varepsilon' \ll m_0 c^2.$$

Dann wird (25)

$$N(\varepsilon') = \frac{4\pi V}{c^3 h^3}\sqrt{\frac{2 m_0 c^2\cdot\varepsilon'}{\varepsilon^2}}\cdot\frac{\varepsilon\cdot m_0 c^2}{e^{B+\beta+\frac{\varepsilon'}{kT}}-1}\,d\varepsilon',$$

$$N(\varepsilon') = \frac{2V}{\pi^{1/2}h^3}(2\pi m_0)^{3/2}\frac{\varepsilon'^{1/2}}{e^{B+\beta+\frac{\varepsilon'}{kT}}-1}\,d\varepsilon', \tag{32}$$

was mit Einsteins Funktion (11) übereinstimmt, wenn $e^{B+\beta} = e^{B'}$ gesetzt wird. Letztere Größe ist nun noch zu bestimmen, wozu wir von der Form (29) ausgehen wollen. Für große β gilt die Entwicklung

$$-iH_{\frac{1}{2}}^{(1)}(in\beta) = \frac{e^{-n\beta}}{\sqrt{\frac{1}{2}\pi n\beta}}\left(1+\frac{15}{8n\beta}+\frac{105}{128n^2\beta^2}-+\cdots\right),$$

also

$$\frac{Nh^3}{4\pi V m_0^3 c^3} = \frac{\pi}{2\beta}\sum_n \frac{1}{a^n}\cdot\frac{1}{n}\,\frac{e^{-n\beta}}{\sqrt{\frac{1}{2}\pi n\beta}}\left(1+\frac{15}{8n\beta}+\cdots\right). \tag{33}$$

Beschränkt man sich auf ein Gebiet, in dem zwar $\beta \gg 1$, aber a noch $\gg 1$ ist, so verschwinden die Glieder hinter der 1 und von der Summe bleibt nur das erste Glied. Es wird dann

$$a e^{\beta} = e^{B+\beta} = \frac{V(2\pi m_0 kT)^{3/2}}{Nh^3}. \tag{34}$$

In Anbetracht von $a \gg 1$ dürfen wir beim Einsatz dieses Ausdrucks in (32) statt $\dfrac{1}{e^{B+\beta+\frac{\varepsilon'}{kT}}-1}$ schreiben: $e^{-(B+\beta)}\cdot e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}}$ und erhalten schließlich

$$N(\varepsilon') = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}}\cdot\varepsilon'^{1/2}e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}}d\varepsilon', \tag{35}$$

d. h. die Maxwellsche Verteilung.

Bei noch niedrigerer Temperatur wird nach (34) a gegen Null konvergieren, so daß die letztere Vereinfachung nicht mehr erlaubt ist. Das a selber wird dann aber nicht mehr durch (34) gegeben sein, sondern muß aus der vollständigen Summe (33) ermittelt werden. Wir verzichten hier auf eine Wiedergabe des Entartungsgebiets, da sie in geschlossener Form nicht möglich ist.

Unsere Gleichungen (25) und (30) stellen also Materie und Strahlung im ganzen Temperaturgebiet richtig dar. Was den Fehlfaktor 2 in (26) betrifft, so ist es nunmehr klar, daß er erst beim Übergang zum Photon auftritt. Hier hätte eine (wellenmechanische) Interpretation einzusetzen, die wir zurzeit nicht geben können.

Wir können nun aus der Verteilungsfunktion beliebige thermodynamische Größen unseres Gases, z. B. die Energie E berechnen; wir benutzen

dazu zweckmäßig die Form (27), die wir mit $\varepsilon = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{g^2}{m_0^2 c^2}}$ multiplizieren und integrieren. Es folgt zuerst mit (27a)

$$E = \frac{4\pi V m_0^4 c^5}{a h^3} \int_0^\infty \frac{e^{-\beta \mathfrak{Cof}\varrho}}{1 - \frac{1}{a} e^{-\beta \mathfrak{Cof}\varrho}} \mathfrak{Sin}^2 \varrho \, \mathfrak{Cof}^2 \varrho \, d\varrho,$$

was wir analog zu (28) behandeln. Wir erhalten schließlich

$$E = \frac{4\pi^2 V m_0^4 c^5}{h^3} \sum_n^{1,\infty} \frac{1}{a^n} \left[-\left(\frac{3}{n^3\beta^4} + \frac{1}{2n\beta}\right) H_1^{(1)}(in\beta) + \frac{3}{2n^2\beta^3} i H_0^{(1)}(in\beta) \right]. \quad (36)$$

Für den Lim $T \to 0$ ergibt sich [analog zu (33)]

$$\lim_{T \to 0} E = N m_0 c^2 + \cdots, \quad (37)$$

ganz wie Gleichung (4), nur daß die folgenden, schwer berechenbaren Glieder sich von $\frac{3}{2} NkT$ deshalb unterscheiden, weil die Einsteinverteilung ja die untere Gasentartung enthält, im Gegensatz zu (4). Da nun diese Entartung praktisch schon bei sehr tiefen Temperaturen beendet ist und energetisch nicht ins Gewicht fällt, tritt mit steigender Temperatur sehr bald die Maxwellverteilung ein. Es gelten also in dem ganzen folgenden Gebiet die in § 1 und den Fig. 1 und 2 dargestellten Verhältnisse. Für den Lim $T \to \infty$ tritt aber etwas Neues ein. Entweder bleiben die Partikel und damit ihre Zahl N erhalten; dann folgt a aus (31) und für E ergibt eine einfache Rechnung aus (36)

$$\lim_{T \to \infty} E = 3 NkT, \quad (38)$$

ebenso wie (6). Oder aber es tritt eine Umwandlung in Photonen ein; N wird gleich P, (15), und aus (36) folgt

$$\lim_{T \to \infty} E = \frac{4\pi^5 V k^4 T^4}{15 c^3 h^3}, \quad (39)$$

was (bis auf den Fehlfaktor) identisch mit dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz ist. Im ersten Falle ist E abhängig von N, aber unabhängig von V; im zweiten Falle ist es gerade umgekehrt. Diese beiden Zustände stellen gewissermaßen zwei Modifikationen dar, die ineinander verwandelbar sein können; auch ließe sich die Vorstellung eines Gleichgewichts zwischen ihnen ausbilden. Wir wollen im folgenden ein Bild von diesen Zuständen und Vorgängen zu entwerfen versuchen, wobei wir uns auf rein qualitative Betrachtungen beschränken.

§ 4. In der ursprünglichen de Broglie-Schrödingerschen Theorie wird die Partikel als Energieknoten im Materiewellenfeld gedeutet. Der Umstand, daß sich auch im unbegrenzten Raume stehende Wellen ausbilden können, wird zurückgeführt auf die Dispersion der Überlichtwellen. Eine solche Partikel ist also im wesentlichen unabhängig von der Existenz nicht allzu benachbarter Wände oder anderer Exemplare ihrer Art. (Wir sehen dabei vom unteren Entartungsgebiet ab, wo tatsächlich eine gewisse Kohärenz besteht). Kurzum ist das Verhalten eines solchen Systems von Partikeln, d. h. seine Verteilungsfunktion, Energie usw. unabhängig vom Volumen, dagegen abhängig von der scharf definierten Teilchenzahl. Nun möge die Temperatur anwachsen, also die Geschwindigkeit der Teilchen zunehmen. Mit Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit (sowohl in bezug auf die Wände, als auch auf die wechselseitigen Ruhesysteme) konvergieren die Phasengeschwindigkeiten der Materiewellen von oben gegen die Lichtgeschwindigkeit, womit zugleich eine Abnahme der Dispersion verknüpft ist. Dadurch wächst das „Volumen" des Wellenpaketes, was eine Kohärenz der Partikeln zur Folge hat. Dies wird um so eher auftreten, je dichter die Partikeln gepackt sind. Aber auch die Wände werden ins Spiel treten, insofern sie die Funktion der verschwindenden Dispersion übernehmen und für die Ausbildung stehender Wellen sorgen. Die ursprünglichen Partikeln beginnen zu zerfließen. Ist die Lichtgeschwindigkeit erreicht, so sind sie vollständig verschwunden und an ihre Stelle sind die Photonen der Hohlraumstrahlung getreten. Der ganze zur Verfügung stehende Raum, den wir uns mit spiegelnden Wänden versehen denken wollen, ist nach Art eines elastischen Körpers von stehenden Lichtwellen durchzogen; sein Volumen bedingt nunmehr die Energie usw. und zugleich die Photonenzahl. Er befolgt, wie Planck zeigte, das Strahlungsgesetz. Das ganze Übergangsgebiet stellt eine „obere" Entartung dar, die in überraschender Parallele zu der gewöhnlichen „unteren" Entartung tritt. Die Durchführung dieser Analogien möge hier unterbleiben.

Haben wir mit diesem Bilde das Wesentliche getroffen, so bedeutet das, daß der wahre Energieverlauf sich in einem ausgedehnten Temperaturgebiet vollzieht, derart, daß (38) allmählich in (39) übergeht. Das heißt aber, daß sich schon bei endlichen Temperaturen eine mehr oder weniger vollständige Verwandlung von Materie in Strahlung vollziehen kann. Andererseits ist zu beachten, daß die ursprüngliche Interpretation der Materiewellen sich nicht hat aufrechterhalten lassen können, sondern daß an Stelle dessen die Auffassung von Wahrscheinlichkeitswellen getreten ist. Damit scheint unserem Bilde die Berechtigung entzogen zu sein.

Demgegenüber mag betont werden, daß *jedes* Bild nur einen beschränkten Gültigkeitsbereich besitzt; daß das Bild auch in Wahrscheinlichkeitswellen umgedeutet werden könnte und daß es sich schließlich nicht um einen Gegensatz nach Art von „konkret" und „abstrakt" handeln kann, weil der untere Limes der Wahrscheinlichkeitswellen ja die Lichtgeschwindigkeit ist. Die Möglichkeit mehrerer Bilddeutungen nebeneinander hat sich gerade neuerdings auf verschiedenen Gebieten als heuristisch sehr fruchtbar erwiesen.

Die Lage des Gleichgewichts zwischen Strahlung und Materie ist bereits früher von Stern[1]) behandelt worden. Im allgemeinen wird ein solches nicht bestehen. Wie und unter welchen Bedingungen es erreicht wird, wissen wir nicht; offenbar ist das eine Frage der Kohärenz der Materiewellen. Vielleicht lassen die obigen Zusammenhänge den Schluß zu, daß die Tendenz zur Erreichung des Gleichgewichts mit wachsender Temperatur steigt. Ebenso ist die Frage, weshalb nur die Bosestatistik und nicht etwa die Fermistatistik herangezogen werden kann, noch völlig offen.

Für ein einzelnes mit Lichtgeschwindigkeit bewegtes Teilchen ergibt sich die Folgerung, daß es sich in ein Photon verwandelt hat; in seinem eigenen Ruhesystem betrachtet besitzt es aber die Eigenschaften der Materie. Danach erscheinen Materie und Strahlung als relativistisch reziproke Gebilde hinsichtlich der Grenzgeschwindigkeiten Null und c.

Jena, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts.

---

[1]) O. Stern, ZS. f. phys. Chem. **120**, 60, 1926.

Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen.

Von **R. Mannkopff** und **Cl. Peters** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Mai 1931.)

Vor der Kathode des Kohlelichtbogens erscheinen die Spektren der meisten Elemente verstärkt. Es wird gezeigt, daß mit Hilfe dieser Erscheinung in einer Grundsubstanz sich weit geringere Zusatzgehalte quantitativ spektralanalytisch nachweisen lassen, als in der Gassäule des Bogens möglich ist. Die Anregungsbedingungen werden durch die im Gegensatz zur Gassäule vorhandene Stabilität der Entladung konstant erhalten.

Zur quantitativen Bestimmung von chemischen Elementen in einer Materialprobe aus dem Spektrum des ausgesandten Lichtes hat man bisher meist die Anregung im elektrischen Funken oder in Flammen verwandt. Der zu untersuchende Stoff muß hierzu in Lösung vorliegen, die durch den Funken selbst verdampft oder der Flamme durch geeignete Zerstäuber zugeführt wird. Insbesondere für den zu einer Lösung übergehenden Funken haben Gerlach und Schweitzer gezeigt, daß bei der von ihnen erdachten Anordnung die Substanz einheitlich zerstäubt wird und daß die Intensitätsverhältnisse der Linien verschiedener Elemente von der Konzentration der Lösung unabhängig sind. Sie haben so die technischen Vorbedingungen für quantitative Nachweise nach den neuen von ihnen aufgestellten Sätzen geschaffen. Für die Versorgung von Flammen hat Lundegårdh[1]) eine Zerstäuberanordnung angegeben, die, wie seine Messungen zeigen, der leuchtenden Flammenzone die zu untersuchende Substanz ebenfalls zuführt, ohne daß das Intensitätsverhältnis ihrer Bestandteile allzu großen Schwankungen unterliegt.

Die Anregung im Lichtbogen ist bisher zum Zwecke spektralanalytischer Nachweise weniger benutzt worden. Sie bietet den Vorteil, daß jede chemische Vorbehandlung der Probe unterbleiben kann. Dies ist von Wert, wenn es sich darum handelt, eine große Anzahl von Analysen durchzuführen oder wenn ein nichtleitender Stoff als fester Körper vorliegt und die zur Auflösung notwendigen Reagenzien nicht mit Sicherheit rein von dem nachzuweisenden Element zu erhalten sind.

Dagegen ist die Genauigkeit der Nachweise sehr gering. Es ist das ohne weiteres verständlich, da die Linien und Banden des Spektrums im

[1]) H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Jena 1929.

Bogen von Ort zu Ort und mit der Stromstärke ihr Intensitätsverhältnis stark ändern. Dies geht schon aus älteren Untersuchungen hervor[1]), später haben Lenard[2]) und andere[3]) gezeigt, daß die Emission mancher Linien in zylindrischen Schichten von verschiedenem Durchmesser erfolgt, so daß nicht einmal bei demselben Element die Intensitätsverhältnisse im Spektrum von der Stelle im Bogen unabhängig sind. Die Ursachen der Erscheinung sind in den Arbeiten gelegentlich erörtert. Aus diesem Grunde tragen die bisher durchgeführten Bestimmungen einen mehr qualitativen Charakter. Zu erwähnen sind vor allem die Untersuchungen von Eberhard[4]) und Papish[5]). Der quantitative Nachweis im Lichtbogen ist genauer von Lucas[6]) untersucht. Es ist ihm gelungen, die Bedingungen festzulegen, unter denen trotz der großen Schwierigkeiten, die durch die Änderung der Linienemission in Richtung der Bogenachse und senkrecht dazu entstehen, in der Gassäule des Bogens quantitative Nachweise möglich sind. Es ist hierzu erforderlich, alle äußeren Faktoren, wie Bogenlänge und Stromstärke konstant zu halten, den Bogen durch einen Luftwirbel zu stabilisieren und eine Substanzmenge zu verbrauchen, die für einen spektralanalytischen Nachweis oft nicht zur Verfügung stehen wird. Aus der Zahl der erhaltenen Aufnahmen muß eine Auswahl derjenigen getroffen werden, die durch Gleichheit eines bestimmten Fixierungspaares gekennzeichnet sind.

Wie wir selbst feststellen mußten, gelingt es bei geringen Zusatzgehalten im offenen Bogen selbst bei Einhaltung von Stromstärke, Bogenlänge, Substanzmenge und anderer äußerer Faktoren nicht, Schwankungen von 1 : 10 in der Intensität der Linien des Zusatzes, z. B. Pb oder Ga, auszuschließen.

Ein weiterer Nachteil des Bogens ist die geringe Empfindlichkeit der Nachweise, Konzentrationen von 0,01 Atom-% sind im allgemeinen nicht mehr mit Sicherheit zu erkennen, wie wir bei Pb und Ga feststellten, während nach Gerlach[7]), Scheibe und Neuhäusser[8]) u. a. im Funken 0,01% sich stets, in den meisten Fällen auch 0,001% noch messen lassen. Die von Fesefeldt[9]) angegebene hohe Empfindlichkeit des Be-Nach-

[1]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. 1, 161—163, 1900.
[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **11**, 636, 1903.
[3]) O. Oldenberg, ZS. f. wiss. Photogr. **13**, 135, 1913; R. Berthold, Phys. ZS. **23**, 178, 1922.
[4]) G. Eberhard, Ber. d. Preuß. Akad. 1908, S. 851.
[5]) J. Papish, Journ. Phys. Chem. **32**, 124, 1928 u. a. a. O.
[6]) H. Lucas, ZS. f. anorg. Chem. **195**, 321, 235, 1929.
[7]) W. Gerlach, ZS. f. anorg. Chem. **142**, 389, 1925.
[8]) G. Scheibe u. A. Neuhäusser, ZS. f. angew. Chem. **41**, 1218, 1928.
[9]) H. Fesefeldt, ZS. f. phys. Chem. **140**, 253, 1929.

weises im Kohlebogen ließ sich mit Be-freien Kohlen nicht mehr reproduzieren. Von Sc hat Eberhard[1]) sehr kleine Gehalte feststellen können, jedoch stand ihm eine Gitteraufstellung zur Verfügung, die das Bandenspektrum auflöste und den kontinuierlichen Grund des Bogens schwächte, so daß man seine Ergebnisse nicht mit den mit geringerer Dispersion erhaltenen Werten vergleichen darf.

Bei all diesen Untersuchungen wurden 20 bis 100 mg der Probe aus einer Höhlung der positiven Kohle verdampft, wohl in der Annahme, daß man so die schnellste Verdampfung und damit die höchsten Linienintensitäten erreichen könne, Das Bild der Elektroden wurde bei den Aufnahmen abgeblendet. Nun zeigt in der Tat das Spektrum des Bogens zwischen Homogenkohlen, wenn man ihn in ganzer Länge auf den Spalt stigmatisch abbildet, als auffallendste Erscheinung eine Verstärkung der Atomlinien dicht vor der Kathode, eine Art Glimmschicht, während die Bandenemission keine derartige Verstärkung zeigt[2]). Ebenso fehlt vor der Anode eine Verstärkung der Atomlinien vollkommen. Die Messung des Intensitätsunterschiedes zwischen Glimmschicht und Gassäule des Bogens hatte in einzelnen typischen Fällen das Ergebnis der folgenden Tabelle:

Tabelle 1.

Aufnahme	Linie Å	Intensitätsverhältnis Glimmschicht : Gassäule
77/30	Si 2528,5	10
	Si 2524,1	15
	Cu 3273	8
78/30	Ni 3045	14
	Ni 3050	13
79/30	Mn 2944	40
	Mn 2933	67

Nur bei Hg ist der Intensitätsunterschied sehr gering, bei Zn, Cu, Cd tritt immer noch eine Verstärkung auf das fünf- bis 10fache auf. Sehr stark ist der Effekt bei den Elementen der ersten drei Vertikalreihen, ferner bei Si, Sn, Pb, Bi, Fe, Ni, Co, Sc usw. Bei Einführung der bisher meist verwandten größeren Substanzmengen in den Bogen geht die Erscheinung zurück oder verschwindet ganz.

Weitere Messungen gaben Anhaltspunkte für die Größe der nachweisbaren Substanzmengen. Es wurden durch Glühen als Anode porös gemachte

[1]) G. Eberhard, s. o.

[2]) Die Erscheinung ist durch den einen von uns untersucht. Die Ergebnisse werden demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

Kohlen mit stark verdünnten Lösungen von $MnSO_4$, $NiSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, bekannter Konzentration getränkt. Die aufgenommenen, ebenso die im Bogen verdampften Mengen wurden durch Wägung ermittelt. Als kleinste im Spektrum der Glimmschicht noch erkennbare Menge ergab eine vorsichtige Auswersung $4 \cdot 10^{-5}$ mg. Wie sich später herausstellte, sind die tatsächlich nachweisbaren Mengen noch kleiner.

Nun war fraglich, ob derart kleine Mengen auch als Zusätze in einer größeren Materialprobe noch erkennbar sein würden, da bei Verdampfung von mehr als etwa 5 mg/min die Verstärkung verschwindet. Der Versuch, aus der Kathode Substanzmengen von 2 mg oder weniger für eine Aufnahme von 20 Sekunden Dauer zu verdampfen, zeigte, daß bei Zufuhr so kleiner Mengen die glimmschichtartige Erscheinung in voller Stärke erhalten bleibt. Ferner ist auch bei den Linien der Grundsubstanz, die sich tief in die Säule hinein erstrecken, die Schwärzung größer, als sie wird, wenn aus der Anode selbst beliebig große Stoffmengen mit beliebig hoher Stromstärke verdampft werden. Dies gilt nicht nur für Resonanzlinien, die im Bogen stark selbstumgekehrt sind, sondern auch für Linien, die keine erhebliche Selbstumkehr zeigen. Offenbar wird durch die großen freiwerdenden Ionenmengen die Temperatur des Bogens auf irgendeine Weise herabgesetzt, wofür auch Messungen von Ramsauer und Wolf[1]) sprechen.

Als weitere Eigentümlichkeit des Glimmschichtspektrums fiel auf, daß die Intensitätsverhältnisse nicht mehr die starken Schwankungen zeigten, die in der Gassäule auftraten.

Es waren damit die Grundlagen für ein neues Verfahren der quantitativen Spektralanalyse gegeben. Die einfache Aufnahmetechnik bestand in der Abbildung des Kathodenbrennfleckes auf den Spalt des Spektrographen, nachdem die Substanz in eine Bohrung der Kathode von 0,5 mm bis 0,7 mm Durchmesser und einigen Millimeter Tiefe eingedrückt war. Die negative Kohle von 5 mm Durchmesser befand sich unten, ihre Form war von untergeordneter Bedeutung. Um hinreichend gleichmäßigen Abbrand beider Elektroden zu erreichen, genügte es, die positive doppelt zu nehmen. Die meist verwandte Stromstärke betrug 12 Amp. Als Spektrograph diente ein Hilger-Quarzspektrograph mit einer Dispersion von 3 bis 10 Å pro Millimeter in dem benutzten Wellenlängenbereich. Es ist notwendig, einen Spektrographen mit hoher Auflösung zu verwenden, um die stets vorhandenen Bandenlinien nach Möglichkeit zu trennen. Da bei der großen Lichtstärke des Bogens kein großes Aperturverhältnis erforder-

[1]) C. Ramsauer u. F. Wolf, Ann. d. Phys. **66**, 395, 1921.

lich ist, wird der erforderliche Spektrograph gegen die sonst zu spektralanalytischen Nachweisen verwendeten nicht wesentlich verteuert. Die verwandten Homogenkohlen, sogenannte Spektralkohlen, die in der Gassäule wenig Linien zeigten, in der Glimmschicht aber mehr, als 15 Elemente erkennen ließen, wurden durch einstündiges Glühen im Kohlerohrofen bei 2700 bis 2800° C nach dem Verfahren von Heyne[1]) gereinigt, bis nur noch Spuren von Ca, Fe, Si, Mg, Ti und V zu erkennen waren. Erst hierdurch wurde eine vollkommene Ausnutzung des Effektes ermöglicht.

Es handelte sich bei den untersuchten Materialien zunächst um solche von höherem Siedepunkt, wie Silikate oder schwer schmelzbare Oxyde. Aber auch Stoffe von niedrigerem Siedepunkt, etwa Zn und Cd ließen sich fassen, wenn sie oder ihre Verbindungen auf den Boden einer tieferen Bohrung der Kathode gebracht, also bei niedrigerer Temperatur verdampft wurden und es erwies sich als möglich, Elemente von so verschiedenem Dampfdruck wie Quecksilber und Eisen oder Scandium mit wesentlich gleicher Empfindlichkeit nachzuweisen. Einen Anhaltspunkt für die erforderliche Tiefe der Bohrung in Abhängigkeit vom Siedepunkt gibt die folgende Zusammenstellung:

Tabelle 2.

Substanz	Siedepunkt °C	Bohrungstiefe mm
Sc	2500	1,5
Cu	2300	3
Al_2O_3 . . .	2200	3
Pb	1340	7
Zn	900	10
Cd	770	14
Hg	325	30

Die erreichbare Empfindlichkeit des Nachweises ist nicht für alle Elemente dieselbe und abhängig von der Natur des Grundstoffes. Die für Elemente der dritten Vertikalreihe ermittelten Werte können wohl als Durchschnitt gelten. Besonders gut wurde Ga untersucht, es ist in Silikaten noch bei einem Gehalt von 0,0002 Atom-% der Messung zugänglich. Berücksichtigt man, daß die bei einer Aufnahme verdampfte Menge etwa 1 mg beträgt. so ist die noch nachgewiesene Ca-Menge etwa 3 Millionstel Milligramm, Bei Pb, Cd, Sc, Ge, Ni, Be, um nur einige Beispiele anzuführen, sind 0,001 Atom-% meßbar. Allgemein darf man annehmen, daß Konzentrationen von 0,001% eines Zusatzes in einer Grundsubstanz noch nach-

[1]) G. Heyne, ZS. f. angew. Chem. **43**, 711, 1930.

zuweisen sind bei allen Elementen, die nicht, wie S, Se, Te, P sich der Emission eines Linienspektrums durch Molekülbildung entziehen.

Nach dieser Methode wurden bisher über 500 Minerale, Aschen usw. vor allem auf Ga und Ge untersucht[1]). Die Konzentrationsbestimmungen erfolgten, da es auf sehr große Genauigkeit nicht ankam, mit Hilfe von Vergleichsaufnahmen, die auf demselben Plattenmaterial und unter denselben Aufnahmebedingungen hergestellt waren. Die geschätzten Gehalte gingen bis zu Konzentrationen von 0,0005% hinab. In zahlreichen Mineralien, in denen bisher Ga mit Hilfe des Lichtbogens von anderer Seite vergeblich gesucht war, fand es sich in Konzentrationen von 0,005 bis 0,0005%. Bei einigen höheren Konzentrationen ergab der Vergleich der Schätzungen mit einer röntgenspektralanalytischen Messung von V. M. Goldschmidt gute Übereinstimmung, so waren bei einem Turmalin von Caldas, Minas Geraes die beiden Werte 0,03 und 0,04% für den Gehalt an Gallium.

Nahm man von einer Probe mehrere Aufnahmen nacheinander, wobei die Belichtungsdauer je etwa 20 Sekunden betrug, so erschienen manche Elemente nur auf der ersten Aufnahme. Es trat fraktionierte Destillation ein, die es gestattete, noch geringere Gehalte als 0,001% nachzuweisen. Dies ist für die oben angeführten Bestimmungen zum Teil ausgenutzt. Ähnlich wie bei der Gerlachschen Erhitzungsanalyse erwiesen sich die so erhaltenen Intensitätsverhältnisse der Linien innerhalb der Genauigkeit von etwa 50%, die bei okularen Interpolationen möglich war, als reproduzierbar.

Durch Gerlach[2]) und Gerlach und Schweitzer[3]) ist die quantitative Bestimmung von Zusatzgehalten auf zwei neuen Sätzen begründet worden, denen jedes spektralanalytische Verfahren genügen muß.

Sie verlangen einmal Reproduzierbarkeit der Anregungsbedingungen und kontrollieren diese im Funken durch ein Linienpaar der Grundsubstanz, das bei den gewünschten Verhältnissen intensitätsgleich und außerdem gegen ihre Änderung möglichst empfindlich ist, das sogenannte Fixierungspaar.

Sie bestimmen ferner einen Zusatzgehalt nicht mehr durch Vergleichsspektren, sondern durch die Intensitätsgleichheit der homologen Linienpaare, bestehend aus je einer Linie von Grundstoff und Zusatz, die nach

[1]) V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters, Ber. d. Göttinger Akad. 1931.
[2]) W. Gerlach, ZS. f. anorg. Chem. **124**, 389, 1925.
[3]) E. Schweitzer, ZS. f. anorg. Chem. **164**, 127, 1927.

vorhergegangenen Eichungen bei einer bestimmten Konzentration intensitätsgleich sind. Es wird so neben anderen Vorteilen erreicht, daß die zahlreichen Fehlermöglichkeiten fortfallen, die durch getrennte Aufnahme von Probe und Vergleichsspektrum entstehen. Bedingung für Anwendbarkeit der homologen Paare ist, daß die Intensitätsverhältnisse im Spektrum unabhängig von gleichzeitig in der Lichtquelle vorhandenen anderen Stoffen sind. Daß ihre Funkenstreckenanordnung dieser Forderung genügt, haben Gerlach und Schweitzer sichergestellt.

Das hier beschriebene Glimmschichtverfahren kann der ersten Bedingung — Reproduzierbarkeit der Anregung — am leichtesten genügen. Es zeigt sich, daß bei Aufnahme gewöhnlicher Homogenkohlen mit konstanter Stromstärke eine Reihe von Aufnahmen der Glimmschicht mit gleicher Belichtungszeit mit dem bloßen Auge voneinander nicht zu unterscheiden sind. Man darf also annehmen, daß die absoluten Linienintensitäten nicht um mehr als 10% schwanken und photometrische Messungen bestätigen dies. Das heißt, die Anregungsbedingungen werden durch die der Entladung in der Zone vor der Kathode eigenen Stabilität fixiert, es ist nicht erforderlich, sie durch sorgfältige und umständliche Einstellung von Bogenlänge, Bogenzone und dergleichen konstant zu halten.

Dagegen stieß der Versuch die Intensitätsverhältnisse von Linien bei der Verdampfung von Mineralproben, Oxydgemischen und Legierungen zu reproduzieren, wegen der Unregelmäßigkeiten des Verdampfungsvorganges zunächst auf Schwierigkeiten. Es gelang zwar, die von Gerlach und Schweitzer angegebenen homologenen Paare Bi 3025—Pb 3221 (1,5% Bi) und Bi 3068—Pb 3221 (0,07% Bi) in der Glimmschicht intensitätsgleich zu erhalten, jedoch waren sie nicht unabhängig von gleichzeitig verdampfenden Zusätzen. Es gelang ferner, bei Bi/Pb-Gemischen ein Linienpaar zu finden, Bi 3068—Pb 2823, dessen Gleichheit durch Zusatz z. B. von Zn nicht verändert wurde. Schwärzungsmessungen am Registrierphotometer zeigten jedoch häufige Schwankungen um $\pm$ 100%. Trotzdem gelang es, die Konzentration zu bestimmen, bei der Intensitätsgleichheit eintrat. Um die Ungleichmäßigkeiten in der Verdampfung eines Gemisches auszuschalten, wurden die Einzelwerte so ermittelt, daß nach Zünden des Bogens je vier Aufnahmen von 20 Sekunden Dauer nacheinander auf der gleichen Platte gemacht und aus den Photometerablesungen das Mittel genommen wurde. Diese Bestimmung wurde für jede untersuchte Konzentration Bi in Pb viermal durchgeführt. Verglichen wurden die Maximalschwärzungen in den beiden Linien, nicht ihre Gesamtintensitäten, weshalb das Intensitätsverhältnis von Dispersion und Spaltweite abhängig

ist und bei einem Spektrographen anderer Dispersion die Intensitätsgleichheit bei einem etwas anderen Zusatzgehalt eintreten wird. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt, wobei die Schwärzung der Pb-Linie = 1 gesetzt ist. Man sieht, daß der Gleichheit der Schwärzungen S ein Gehalt von 3,3% Bi in Pb entspricht. Zieht man sämtliche Kurvenpunkte zur Mittelwertbildung heran, so wird der mittlere Fehler der Bestimmung aus im Mittel vier Aufnahmen = 6%.

Bei diesen Aufnahmen streuten die Mittelwerte der verschiedenen Platten ebenso stark, wie die Aufnahmenreihe einer jeden Platte. Auf Grund einer Zahl von 90 Aufnahmen bei verschiedener Stromstärke, Stoffmenge und Versuchsdauer ließ sich dies darauf zurückführen, daß trotz der

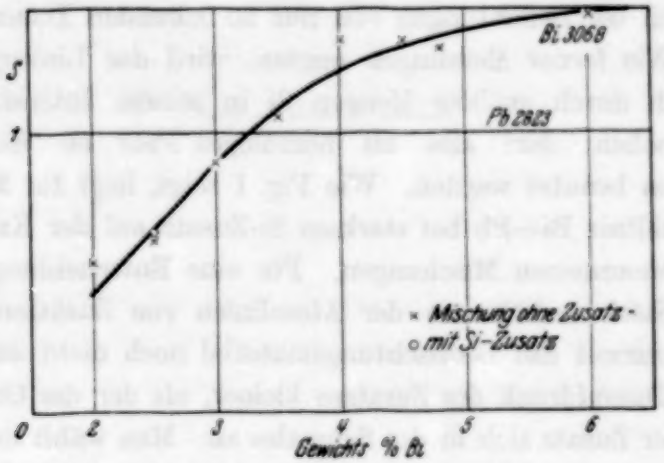


Fig. 1.

nahe benachbarten Siedepunkte von Blei- und Wismutoxyd eine Anreicherung von Bi eintrat, vielleicht bedingt durch Reduktion der Oxyde zu Metall und bevorzugte Verdampfung von Blei aus der entstehenden Legierung. Das Intensitätsverhältnis zeigte daher einen Gang mit der Zeit, den zu beseitigen auf folgende Weise gelang. Die negative Kohle wurde mit einer Bohrung von 20 mm Tiefe und 0,5 bis 0,7 mm Durchmesser versehen und bis an den Rand mit der zu untersuchenden Mischung gefüllt, der Materialverbrauch beträgt hierfür etwa 12 mg. Nach Zünden des Bogens wurde eine Reihenaufnahme des Spektrums in der Weise gemacht, daß 10 bis 20 Aufnahmen von je 20 Sekunden Dauer auf einer Platte aufeinander folgten. Dann trat nach etwa 2 Minuten ein Gleichgewicht in der Verdampfung der verschiedenen Bestandteile ein, der Gang in den Intensitätsverhältnissen verschwand und es blieben nur noch Schwankungen um einen Mittelwert. Die Versuche wurden mit Si—Ga-Mischungen durchgeführt.

Bei den ersten Messungen betrug die größte Abweichung von dem Mittelwert 50%, der mittlere Fehler 20%. Jedoch darf man diese bei kurzen Belichtungszeiten erhaltenen Werte nicht als Einzelmessungen werten, sondern nur ihre Mittelwerte, die bedeutend weniger schwanken und aus einer Reihenaufnahme von 3 Minuten Gesamtdauer den Gehalt an Zusatzsubstanz mit einem Fehler von weniger als 10% lieferten. Weiter ließ sich feststellen, daß auch bei einem Gemisch von sehr verschiedenem Dampfdruck der Bestandteile die Linienintensitäten einem stationären Zustand zustreben. So ergab ein Gemisch von PbO, Bi_2O_3 und der zehnfachen Menge SiO_2 ein stationäres Verhältnis für die drei Komponenten, wobei allerdings infolge der Zersetzbarkeit des PbO die Werte mehr streuen als bei Si—Ga. Bei Si—Fe sind die Schwankungen besonders klein und betragen auch bei Belichtungen von nur 20 Sekunden Dauer kaum mehr als 10%. Wie ferner Messungen zeigten, wird das Linienpaar Bi 3068, Pb 2823 auch durch größere Mengen Si in seinem Intensitätsverhältnis nicht verschoben, darf also als homologes Paar zu Konzentrationsbestimmungen benutzt werden. Wie Fig. 1 zeigt, liegt für 2,5% das Intensitätsverhältnis Bi—Pb bei starkem Si-Zusatz auf der Kurve der ohne Zusatz aufgenommenen Mischungen. Für eine Entscheidung, ob in allen Fällen die Stärkeverhältnisse der Atomlinien von Zusätzen unabhängig sind, reicht zurzeit das Beobachtungsmaterial noch nicht aus.

Ist der Dampfdruck des Zusatzes kleiner, als der der Grundsubstanz, so reichert der Zusatz sich in der Schmelze an. Man wählt in diesem Falle die Substanzmenge so klein, daß im Verlauf der Aufnahme die Probe ohne Rest verdampft. Photometrische Bestimmungen der hierbei erreichbaren Genauigkeit stehen noch aus.

Zusammenfassung.

1. Die Verstärkung der Atomspektren vor der Kathode des Kohlebogens gestattet es, viel geringere Gehalte von Zusätzen in einer Grundsubstanz spektralanalytisch nachzuweisen, als in der Gassäule des Bogens erkennbar sind.

2. Die für einen quantitativen Nachweis erforderliche Gleichmäßigkeit der Anregungsbedingungen wird bei Verwendung hinreichend kleiner Stoffmengen durch die natürliche Stabilität des Entladungsvorganges gegeben.

3. Durch Verdampfung aus der Kathode können Elemente von so verschiedenem Siedepunkt, wie Quecksilber und andererseits Eisen und Scandium, nachgewiesen werden. Es genügte zum Nachweis von 0,001%

Zusatzgehalt etwa 1 bis 4 mg Grundsubstanz bei den Elementen Ga, Ge, Be, Sc, Pb, Cd, Al, die bisher genauer untersucht wurden. Auch wenn ein Gemisch Bestandteile von recht verschiedenem Dampfdruck enthält, läßt sich mit wenig größeren Stoffmengen ein stationäres Verhältnis der Stärke der Atomlinien erreichen und es lassen sich mit Hilfe homologer Linienpaare nach Gerlach und Schweitzer Zusatzgehalte im allgemeinen mit einem Fehler von weniger als 10% bestimmen.

Herrn Prof. V. M. Goldschmidt danken wir für viele wertvolle Ratschläge und Besprechungen.

Göttingen, Mineralogisches Institut der Universität, 7. Mai 1931.

Zur Kritik der Diracschen Strahlungstheorie.

Von **L. Rosenfeld** in Kopenhagen und Lüttich.

(Eingegangen am 18. Mai 1931.)

An Hand des Beispiels des Oszillators wird das Versagen der Diracschen Strahlungstheorie bei der Energiebestimmung des Strahlungsfeldes näher erörtert.

Einleitung. Bekanntlich liefert die Quantelung des reinen Strahlungsfeldes eines Hohlraums insofern eine konsequente, logisch abgeschlossene Beschreibung desselben, als sie neben den richtigen, gequantelten Energiewerten der stationären Eigenschwingungen auch die damit zusammenhängende Schwankungsformel ergibt. Die Bedeutung dieses Sachverhalts für die Zweckmäßigkeit der Quantelungsmethode ist indessen ziemlich gering, da die Fruchtbarkeit einer Strahlungstheorie sich vor allem bei der Behandlung der physikalisch prüfbaren Wechselwirkung mit der Materie zeigen muß.

Nun weist die Diracsche Strahlungstheorie neben ihren Erfolgen in dieser Hinsicht ein merkwürdiges Versagen auf, nämlich bei der Energiebestimmung des Strahlungsfeldes. Im folgenden soll diese Schwierigkeit genauer untersucht werden.

§ 1. Ansatz und Störungsverfahren. Das Strahlungsfeld kann man vollständig beschreiben durch das Vektorpotential $\mathfrak{A}$; zerlegt man es nach fortlaufenden Wellen mit zyklischer Bedingung:

$$u_r = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{-\frac{2\pi i}{L}\mathfrak{k}^{(r)}\mathfrak{x}}, \tag{1}$$

so bekommt man

$$\mathfrak{A} = \alpha \sum_{\lambda=1}^{2} \sum_{\mathfrak{k}^{(r)}} \frac{\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}^{(r)},\lambda}}{\sqrt{\nu^{(r)}}} \{A_{r,\lambda} u_r + A^{\dagger}_{r,\lambda} u^{*}_r\}; \tag{2}$$

dabei ist der Normierungsfaktor $\alpha = \frac{c}{2\pi}\sqrt{\frac{h}{2}}$, die Eigenfrequenz

$$\nu^{(r)} = \frac{|\mathfrak{k}^{(r)}|\, c}{L}; \tag{3}$$

die Einheitsvektoren $\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}^{(r)},1}$, $\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}^{(r)},2}$ stellen die beiden zueinander und zu $\mathfrak{k}^{(r)}$ senkrechten Polarisationsrichtungen der Wellen dar. Was die Amplituden $A_{r,\lambda}$, $A^{\dagger}_{r,\lambda}$ betrifft, so besteht die Quantelungsmethode von Dirac

gerade darin, daß sie als q-Zahlen betrachtet werden, und zwar stehen sie mit den Anzahl- und Phasenvariablen $N_{r,\lambda}$, $\Theta_{r,\lambda}$ in dem bekannten Zusammenhang:

$$A_{r,\lambda} = N_{r,\lambda}^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_{r,\lambda}}, \quad A_{r,\lambda}^{\dagger} = e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_{r,\lambda}} N_{r,\lambda}^{1/2}. \tag{4}$$

Auf diese Weise bekommt man für die Energie des reinen Strahlungsfeldes

$$E_S = \sum_{r,\lambda} N_{r,\lambda} h \nu^{(r)}, \tag{5}$$

wenn man noch, etwa durch Vertauschung gewisser Faktoren, die unendliche Nullpunktsenergie beseitigt[1]).

Bedeutet

$$\mathfrak{p} = \frac{h}{2\pi i} \operatorname{grad} \tag{6}$$

den Impulsoperator eines Elektrons, welches sich in einem statischen Potentialfeld V befinden möge, so setzt man an als Hamiltonfunktion des Systems Elektron plus Strahlungsfeld:

$$H = E_S + \frac{1}{2m}\left(\mathfrak{p} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 - eV. \tag{7}$$

Vernachlässigt man zunächst die Strahlungswirkungen, so bestimmt die Schrödingergleichung

$$\left\{\frac{1}{2m}\mathfrak{p}^2 - eV\right\}\psi_n = \dot{E}_n \psi_n \tag{8}$$

die Eigenfunktionen ψ_n und Eigenwerte $\dot{E}_n$ des Elektrons im „äußeren" Felde V.

Die Hamiltonfunktion (7) des Gesamtsystems lautet nun:

$$H = \dot{W} + \overset{(1)}{H} + \overset{(2)}{H}, \tag{9}$$

wobei

$$\dot{W} = E_S + \dot{E}$$

die „ungestörte" Energie darstellt, während die als Störung aufgefaßte Wechselwirkungsenergie aus zwei Gliedern besteht:

$$\overset{(1)}{H} = \frac{e}{mc}\mathfrak{A}\mathfrak{p} = \frac{eh}{2\pi i mc}\mathfrak{A} \operatorname{grad}, \tag{10}$$

$$\overset{(2)}{H} = \frac{e^2}{2mc^2}\mathfrak{A}^2, \tag{11}$$

[1]) Vgl. L. Rosenfeld u. J. Solomon, Die Naturwissensch. **19**, 376, 1931; Journ. de phys. **2**, 139, 1931.

welche linear bzw. quadratisch in e sind. Da im Rahmen dieser Theorie die Ladung e prinzipiell als beliebig klein gedacht werden kann, erscheint das nach Potenzen von e fortschreitende Störungsverfahren als sinngemäß.

Eine korrekte Beschreibung der verschiedenen Übergangsprozesse bekommt man durch Anwendung dieses Störungsverfahrens auf die zeitabhängige Schrödingergleichung[1]). Die erste Näherung liefert die Einsteinschen Gesetze für die Absorptions- und Emissionswahrscheinlichkeiten, die zweite Näherung die Dispersionstheorie und den Comptoneffekt.

§ 2. Energie des Strahlungsfeldes. Betrachtet man aber die stationären Zustände des Gesamtsystems, so führt dasselbe Verfahren, in derselben Näherung, zu sinnlosen Resultaten. Zunächst ist die Energiestörung erster Näherung Null, da die Matrix $\overset{(1)}{H}$ keine Diagonalelemente besitzt. Die Energiestörung zweiter Näherung besteht nun aus zwei Gliedern; wenn der Anfangszustand des Systems durch die Quantenzahlen n für das Elektron, $N_{r,\lambda}$ für die Lichtquanten gegeben ist, so lautet das erste Glied

$$\overset{(2)}{W}(n; N_{r,\lambda}) = \sum_{l;\, M_{r,\lambda}}{}' \frac{\overset{(1)}{H}{}^{n;\, N_{r,\lambda}}_{l;\, M_{r,\lambda}} \overset{(1)}{H}{}^{l;\, M_{r,\lambda}}_{n;\, N_{r,\lambda}}}{\dot{W}(n; N_{r,\lambda}) - \dot{W}(l; M_{r,\lambda})}, \tag{12}$$

wo der Strich andeutet, daß das zu einem Nullnenner Anlaß gebende Glied in der Summation nicht vorkommt. Das andere Glied ist nach (11), (2) und (4)

$$\overset{(2)}{H}{}^{n;\, N_{r,\lambda}}_{n;\, N_{r,\lambda}} = \frac{e^2 \alpha^2}{m c^2} \sum_{r,\lambda} \frac{2 N_{r,\lambda} + 1}{\nu^{(r)}},$$

und enthält einen unendlichen Bestandteil

$$\frac{2 e^2 \alpha^2}{m c^2} \sum_{r} \frac{1}{\nu^{(r)}};$$

indessen ist dieser unendliche Term von derselben Art wie die unendliche Nullpunktsenergie und kann wie diese durch Umtauschung gewisser Faktoren beseitigt werden, ohne daß die nicht-diagonalen, die Dispersion bedingenden Matrixelemente dadurch modifiziert werden; wir dürfen ihn also wegstreichen, wie auch Dirac und Waller (l. c.) es tun. Nehmen wir nun für unseren ungestörten Zustand alle $N_{r,\lambda}$ gleich Null, d. h. berechnen wir die Wechselwirkung des Elektrons mit seinem eigenen elektromagnetischen Felde, so ist

$$\overset{(2)}{H}{}^{n;\, 0}_{n;\, 0} = 0,$$

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 710, 1927; I. Waller, ZS. f. Phys. **58**, 75, 1929.

und wir haben $\overset{(2)}{W}(n;0)$ nach (12) zu berechnen. Gemäß (10) kommen für die $M_{r,\lambda}$ nur folgende Wertsysteme in Betracht:

$$(r,\lambda) \equiv 0,\ 0,\ \ldots,\ 1_{r,\lambda},\ 0,\ \ldots;$$

die entsprechenden Matrixelemente sind

$$\left.\begin{aligned} \overset{(1)}{H}{}^{n;\,0}_{l;\,(r,\lambda)} &= \frac{e\alpha}{mc}\cdot\frac{1}{\sqrt{\nu^{(r)}}}\,(\mathfrak{e}^{r,\lambda}\,\mathfrak{p}^{r}_{n\,l}),\\ \overset{(1)}{H}{}^{l;\,(r,\lambda)}_{n;\,0} &= \frac{e\alpha}{mc}\cdot\frac{1}{\sqrt{\nu^{(r)}}}\,(\mathfrak{e}^{r,\lambda}\,\mathfrak{p}^{r}_{l\,n}) \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

mit

$$\mathfrak{p}^{r}_{n\,l} = \frac{h}{2\pi i}\int u_r\,\psi^{*}_{n}\,\mathrm{grad}\;\psi_l\,dx\,dy\,dz; \tag{14}$$

wegen der Transversalität der Wellen ist

$$(\mathfrak{e}^{r,\lambda}\,\mathfrak{p}^{r}_{l\,n}) = (\mathfrak{e}^{r,\lambda}\,\mathfrak{p}^{r}_{n\,l})^{*}$$

und folglich

$$\overset{(2)}{W}(n;0) = \frac{e^2}{8\pi^3 m^2}\sum_{l;\,r}{}'\,\frac{\sum_{\lambda=1}^{2}|(\mathfrak{e}^{r,\lambda}\,\mathfrak{p}^{r}_{n\,l})|^2}{\nu^{(r)}\,(\mathring{\nu}_{n\,l}-\nu^{(r)})}, \tag{15}$$

wobei $\mathring{\nu}_{n\,l} = \dfrac{\mathring{E}_n - \mathring{E}_l}{h}$ ist.

Im Limes $L = \infty$ verwandelt sich die Summe über r in ein Integral über alle Raumrichtungen des Fortpflanzungsvektors $\mathfrak{k}$ und über alle Frequenzen ν, wobei die Dichte durch

$$\frac{L^3}{c^3}\,\nu^2\,d\nu\,d\Omega$$

gegeben ist.

Nun zeigt sich, daß dieses Integral (15) im allgemeinen divergiert. Bevor wir das näher diskutieren, wollen wir dieselbe Fragestellung auf eine physikalisch äquivalente oder gar instruktivere Weise formulieren[1]): Statt stationäre Lösungen zu untersuchen, betrachtet man den nicht-stationären Zustand, bei dem zur Zeit $t = 0$ kein Lichtquant vorhanden und das Elektron im Zustande n war. In erster Näherung gibt es dann eine Wahrscheinlichkeit, schon nach einer beliebig kurzen Zeit t das Elektron im Zustande l zu treffen, während ein Lichtquant (r,λ) angeregt ist; und zwar beträgt sie:

$$w^{n;\,0}_{l;\,(r,\lambda)} = \frac{2}{h^2}\,\frac{e^2\alpha^2}{m^2c^2}\,\frac{|(\mathfrak{e}^{r,\lambda}\,\mathfrak{p}^{r}_{n\,l})|^2\,\{1-\cos 2\pi\,(\mathring{\nu}_{l\,n}+\nu^{(r)})\,t\}}{\nu^{(r)}\,(\mathring{\nu}_{l\,n}+\nu^{(r)})^2}. \tag{16}$$

[1]) Den Hinweis darauf verdanke ich Professor Pauli.

Nun kann man mit Hilfe dieses Ausdrucks folgende Erwartungswerte bestimmen:

a) den Erwartungswert

$$\overline{W}_{(r,\lambda)} = \sum_l \mathring{E}_l w_{l;(r,\lambda)}^{n;0} \tag{17}$$

der „ungestörten" Energie des Elektrons zur Zeit t bei gegebenem Strahlungsfeld (r, λ);

b) den Erwartungswert

$$\overline{W}_l = \sum_{r,\lambda} h\nu^{(r)} w_{l;(r,\lambda)}^{n;0} \tag{18}$$

der Strahlungsenergie zur Zeit t bei gegebenem Elektronzustand l.

Wiederum findet man, daß, während $\overline{W}_{(r,\lambda)}$ endlich bleibt, $\overline{W}_l$ unendlich wird.

Zunächst sieht man sofort, daß es nicht erlaubt ist, bei der Berechnung von (15) und (18), die Retardation des Vektorpotentials zu vernachlässigen, d. h. in $\mathfrak{p}_{nl}^r u_r$ durch $L^{-3/2}$ zu ersetzen; denn dann divergieren sicher die Integrale. Aber das ist auch der Fall, wie wir jetzt näher ausführen werden, wenn man diese Vernachlässigung nicht macht.

§ 3. Fall des Oszillators. Von Waller[1]) wurde dies für das freie Elektron gezeigt [mittels Formel (15)]. Als weiteres Beispiel wollen wir hier den Fall eines harmonischen eindimensionalen Oszillators der Frequenz ν_0 behandeln. Aus dem übereinstimmenden Verhalten dieser beiden extremen Fälle darf man wohl auf die Allgemeinheit des Ergebnisses schließen.

---

[1]) I. Waller, ZS. f. Phys. **62**, 673, 1930. An die (relativistische) Formel für $W_2(p_0)$ von Waller kann man folgende Bemerkung anknüpfen: wenn man, statt bis unendlich großen Frequenzen zu integrieren, den Frequenzbereich willkürlich an einer Stelle ν_0 (der eine Wellenlänge λ_0 entsprechen möge) abbricht, bekommt man, mit $\beta = \frac{v}{c}$ für $W_2(p_0)$ den Ausdruck

$$W_2(p_0) = \frac{e^2 h}{2\pi m c \lambda_0^2} + \frac{e^2}{\lambda_0}\left\{\frac{1-\beta^2}{\beta}\log\frac{1+\beta}{1-\beta} - 2\right\},$$

wo m die variable Masse ist. Im Grenzfall des ruhenden Elektrons verschwindet der zweite Summand, und man bekommt für $W_2(p_0)$ den Wert $m_0 c^2$, wenn man für λ_0 den Wert

$$\lambda_0 = \frac{h}{2\pi m_0 c}\sqrt{\alpha} \qquad \left(\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}\right)$$

wählt. Dieser Abschneidung dürfte aber keine direkte physikalische Bedeutung zukommen, weil der dadurch erzielte endliche Energiewert wesentlich von der Wahl der Grenzfrequenz abhängt.

Abgesehen von einem für unsere Zwecke belanglosen numerischen Faktor, lauten die Eigenfunktionen des in der Richtung $\mathfrak{x}_0$ schwingenden Oszillators

$$\left.\begin{aligned} \psi_l &= c_l H_l(x)\, e^{-\frac{x^2}{2}}, \\ c_l &= \frac{1}{\sqrt{2^l \cdot l!}}, \\ H_l(x) &= \left\{\frac{d^l}{dt^l}\left(e^{-t^2+2tx}\right)\right\}_{t=0}; \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

dabei bedeutet x die mit einer gewissen, von den Oszillatorparametern abhängigen Konstanten multiplizierte Koordinate in der $\mathfrak{x}_0$-Richtung. Bezeichnet ξ den Kosinus des Winkels zwischen der Oszillatorachse $\mathfrak{x}_0$ und der Fortpflanzungsrichtung $\mathfrak{k}^{(r)}$, und μ eine uns nicht interessierende Konstante, so ist nach (14)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{p}^r_{nl} &= \mathfrak{x}_0\, p_{nl}(\nu, \xi), \\ p_{nl}(\nu, \xi) &= \text{const}\, c_l c_n \int_{-\infty}^{\infty} H_l(x)\, e^{-\frac{x^2}{2}} \frac{d}{dx}\left[H_n(x)\, e^{-\frac{x^2}{2}}\right] e^{2i\mu\nu\xi x}\, dx. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Setzt man noch

$$\varkappa = \mu \nu \xi, \tag{21}$$

und benutzt man eine bekannte Eigenschaft der Hermiteschen Polynome, so bekommt man

$$p_{nl}(\varkappa) = \text{const}\, c_l c_n \int_{-\infty}^{\infty} H_l(x)\left\{-x H_n(x) + 2n H_{n-1}(x)\right\} e^{-x^2+2i\varkappa x}\, dx,$$

$$= \text{const}\, c_l c_n\, e^{-\varkappa^2}\left\{-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{d^l}{dt^l}\frac{d^n}{dv^n}\left[e^{2t\cdot ix+2v\cdot ix+2tv}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-t-v)^2}(x+i\varkappa)\,dx\right]\right.$$

$$\left. + 4n\frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{d^l}{dt^l}\frac{d^{n-1}}{dv^{n-1}}\left[e^{2t\cdot ix+2v\cdot ix+2tv}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-t-v)^2}\,dx\right]\right\}_{\substack{t=0\\ v=0}},$$

$$= \text{const}\, c_l c_n\, e^{-\varkappa^2}\left\{2i\varkappa I_{l,n}(i\varkappa) - I_{l+1,n}(i\varkappa) - I_{l,n+1}(i\varkappa) + 4n\, I_{l,n-1}(i\varkappa)\right\},$$

wobei gesetzt ist:

$$\left.\begin{aligned} I_{l,n}(y) &= I_{n,l}(y) = \left[\frac{d^l}{dt^l}\frac{d^n}{dv^n}\left(e^{2ty+2vy+2tv}\right)\right]_{\substack{t=0\\ v=0}} \\ &= 2^l\left\{\frac{d^n}{dv^n}\left[e^{2vy}(v+y)^l\right]\right\}_{v=0}. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Aus (22) folgt leicht die Rekursionsformel

$$I_{l,n} = 2n\, I_{l-1,n-1} + 2y\, I_{l-1,n}.$$

und daraus

$$p_{nl}(\varkappa) = \text{const}\, c_l c_n e^{-\varkappa^2} \{2n I_{l,n-1}(i\varkappa) - I_{l,n+1}(i\varkappa)\}.$$

Unter Berücksichtigung von (22) findet man daraus für $|p_{nl}(\varkappa)|^2$ einen Ausdruck von der Gestalt

$$|p_{nl}(\varkappa)|^2 = \text{const}\, e^{-\varkappa^2} \sum_{p=0}^{2(n+1)} (-2\varkappa^2)^{l+n+1-p} A_p, \qquad (23)$$

wo der Koeffizient A_p für große l gemäß der Stirlingschen Formel asymptotisch proportional $e^{l+1-p} l^{p-l-\frac{1}{2}}$ wird. Daraus folgt schon das Endlichbleiben des Erwartungswertes (17). Ferner läßt sich die in (15) und (18) auftretende Richtungsintegration leicht näherungsweise ausführen. Es ist nämlich

$$\sum_{\lambda=1}^{2} |(\mathfrak{e}^{r,\lambda} \mathfrak{p}^r_{nl})|^2 = (1 - \xi^2) |p_{nl}(\varkappa)|^2$$

und

$$\int_{-1}^{+1} (1-\xi^2)\, d\xi\, |p_{nl}(\varkappa)|^2 > 2 \int_0^{\infty} (1-\xi^2)\, d\xi\, |p_{nl}(\varkappa)|^2;$$

nun ist

$$2 \int_0^{\infty} (1-\xi^2)(2\mu^2\nu^2\xi^2)^q e^{-2\mu^2\nu^2\xi^2} d\xi = \frac{\Gamma(q+\frac{1}{2})}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\mu\nu} \left(1 - \frac{q+\frac{1}{2}}{2\mu^2\nu^2}\right);$$

für große Frequenzen ist das zweite Glied in der Klammer zu vernachlässigen; für kleine Frequenzen scheint zunächst dieses selbe Glied eine Singularität bei der Integration über ν hervorzurufen: die ist aber nur durch die Abschätzung vorgetäuscht und darf außer acht gelassen werden. Nur das Verhalten für große Frequenzen ist von Interesse; um es besser zu überblicken, schneiden wir zunächst bei der Integration über ν und bei der Summation über l (d. h. über $l\nu_0$) den Frequenzbereich an einer willkürlichen Stelle $\bar{\nu}$ ab, und wir untersuchen die Größenordnung der Ausdrücke (15) und (18) bei großem $\bar{\nu}$.

Wir haben also

$$\int_{-1}^{+1} (1-\xi^2)\, d\xi\, |p_{nl}(\varkappa)|^2 > \text{const}\, \frac{1}{\nu} F(l),$$

mit

$$F(l) = \sum_{p=0}^{2(n+1)} (-1)^p A_p \Gamma(l+n+\tfrac{3}{2}-p); \qquad (24)$$

daraus folgt

$$\left.\begin{aligned} \overset{(2)}{W}(n;0) &= \text{const}\sum_l{}' \int_0^{\bar\nu} \frac{d\nu F(l)}{\dot\nu_{ln}+\nu} = \text{const}\sum_l{}' F(l)\log\frac{\nu_0(l-n)+\bar\nu}{\nu_0(l-n)}, \\ \overline{W_l} &\sim \text{const}\int_0^{\bar\nu}\frac{\nu d\nu}{(\dot\nu_{ln}+\nu)^2}F(l) \sim \text{const}\,F(l)\log\frac{\nu_0(l-n)+\bar\nu}{\nu_0(l-n)}. \end{aligned}\right\}$$

Man sieht bereits, daß der Erwartungswert $\overline{W_l}$ logarithmisch unendlich wird[1]). Es bleibt noch übrig, die Größenordnung von $\overset{(2)}{W}(n;0)$ abzuschätzen; von derselben Größenordnung wird auch der Erwartungswert $\sum_l{}'\overline{W_l}$ der Strahlungsenergie bei *beliebigem* Oszillatorzustand sein. Dazu muß man die Größenordnung von $F(l)$ für große l bestimmen; eine genauere Untersuchung liefert die asymptotische Formel

$$F(l) \sim l^{n-\frac{1}{2}}.$$

Folglich werden $\overset{(2)}{W}(n;0)$ und $\sum_l{}'\overline{W_l}$ wie $\bar\nu^{n+\frac{1}{2}}$ unendlich.

Dieses paradoxale Resultat scheint zunächst mit dem Energiesatz nicht im Einklang zu sein, obwohl dieser letzte der ganzen Behandlungsweise zugrunde liegt; dies ist so zu verstehen, daß die Kopplungsenergie sich als unendlich groß herausstellt, so daß es keinen Sinn hat, von ungekoppelten Teilsystemen auszugehen. Es zeigt sich mit anderen Worten, daß der auf der Annahme einer schwachen Kopplung beruhende Formalismus zu Ergebnissen führt, die dieser Annahme widersprechen.

§ 4. Bemerkungen über die korrespondenzmäßige Behandlung der Strahlungsprobleme. Der hier nachgewiesene Sachverhalt steht somit in krassem Widerspruch zu der wichtigen, besonders von N. Bohr hervorgehobenen Tatsache, daß die Strahlungsreaktionen auf materielle Systeme schwach sind gegenüber den ponderomotorischen Wirkungen innerhalb dieser Systeme: auf dieser Tatsache beruht ja die Definition der stationären Zustände und mithin die ganze quantentheoretische Auffassung der

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Dieses Unendlichwerden von $\overline{W_l}$ beruht freilich auf einer Eigentümlichkeit des *linearen* Oszillators. Rechnet man nach demselben Verfahren mit einem räumlichen Oszillator, so findet man, daß erst $\sum_{l_1 l_2 l_3}{}'\overline{W}_{l_1 l_2 l_3}$ [sowie $\overset{(2)}{W}(n_1, n_2, n_3; 0)$] unendlich werden, und zwar wie $\bar\nu^{n_1+n_2+n_3-\frac{5}{2}}$.

Strahlungsprobleme. Infolgedessen kann man den Diracschen Formalismus kaum anders betrachten als ein symbolisches Näherungsverfahren, welches im ähnlichen Umfang zu richtigen Konsequenzen führt, wie die einfachen Korrespondenzansätze von Heisenberg[1]) und Klein[2]) in Verbindung mit den allgemeinen statistischen Betrachtungen von Einstein[3]).

In diesem Zusammenhang wird das Verhalten der Korrespondenzbetrachtung zu der Quantelungsmethode in interessanter Weise durch die kürzlich erschienene Arbeit von Heisenberg[4]) beleuchtet: die in dieser Arbeit vorgeschlagene Methode kann man nämlich, statt als eine erste Näherung einer nicht streng durchführbaren Quantenelektrodynamik, als eine Verfeinerung des Korrespondenzverfahrens ansehen. Genau wie bei der Behandlung der Hohlraumstrahlung, wird nach der besprochenen Methode die Feldquantelung erst am Schluß der korrespondenzmäßigen Rechnung explizit verwertet, um in sinnvoller Weise den statistischen Verhältnissen Rechnung zu tragen, welche den Grundvorstellungen der Quantentheorie entsprechen.

Die Anregung zu dieser Arbeit, die aus Diskussionen im Institut von Prof. Bohr entstanden ist, sowie wertvolle Ratschläge bei der Durchführung der Rechnungen, verdanke ich Prof. Pauli. Die im § 4 dargestellte Auffassung ergab sich aus mehreren klärenden Gesprächen mit Prof. Bohr.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik, 16. Mai 1931.

---

[1]) Vgl. etwa M. Born u. P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, Berlin 1930.

[2]) O. Klein, ZS. f. Phys. **41**, 407, 1927.

[3]) A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1927.

[4]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. (5) **9**, 338, 1931.

Über das Resonanzspektrum des Schwefeldampfes.

Von **J. Fridrichson** in Riga, zurzeit in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Es werden im Resonanzspektrum des Schwefels, erregt durch Quecksilberbogenlampe, einige neue Glieder der Dublettserien und Multiplettserien im Gebiete von etwa 5000 bis 6000 Å angegeben. Außerdem wird bestätigt, daß beim Ändern der Dampfspannung des erregten Dampfes das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten in einigen Serien sich ändert. Es werden einige quantitative Angaben über diese Änderung ermittelt.

Das Resonanzspektrum des gesättigten Schwefeldampfes, erregt durch Quecksilberbogenlicht, ist von vielen Autoren eingehend untersucht; es seien hier nur die Arbeiten von Rosen[1]), Swings[2]) und Rompe[3]) erwähnt. Wegen der außerordentlich komplizierten Struktur des Resonanzspektrums ist jedoch die Deutung des Spektrums nicht ganz eindeutig. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einige dieses Spektrum betreffende Fragen näher zu untersuchen.

Experimentelles. Um die Fluoreszenz des Schwefeldampfes möglichst intensiv erregen zu können, wurde eine Anordnung, ähnlich der von Swings beschriebenen, benutzt. Als Resonanzgefäß diente ein etwa 6 cm langes und 3 cm weites Quarzröhrchen mit planparallelen angeschmolzenen Quarzfenstern an den Enden. Um den Druck im Innern des Gefäßes ändern zu können, war an das Gefäß ein etwa 10 cm langes Ansatzrohr angeschmolzen.

Zur Erregung der Fluoreszenz diente eine das Gefäß ringförmig umschließende Quecksilberlampe mit wassergekühlten Elektroden.

Vor dem Resonanzgefäß befand sich ein zweites etwa 2 cm langes Gefäß, um den Einfluß der Reabsorption untersuchen zu können.

Das Resonanzgefäß, die erregende Quecksilberlampe und auch das Reabsorptionsgefäß waren von einem gemeinsamen Ofen umgeben („Temperaturofen"). Für das Ansatzrohr des Resonanzgefäßes und für denjenigen des Reabsorptionsgefäßes waren zwei weitere Öfen vorgesehen, so daß man in den beiden Gefäßen den Dampfdruck unabhängig von der Temperatur des Dampfes ändern konnte. Im Innern des Temperaturofens wurden passende Blenden angebracht, so daß kein direktes Licht von der Queck-

[1]) B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.
[2]) P. Swings, ZS. f. Phys. **61**, 681, 1930, Dissertation Liége 1931.
[3]) W. Rompe, ZS. f. Phys. **65**, 404, 1930.

silberlampe weder in den Spektrographen, noch in das Absorptionsgefäß gelangen konnte.

Die Temperaturen der Drucköfen wurden mit Thermometern bestimmt und daraus die entsprechenden Dampfspannungen ermittelt.

Um ganz reinen Schwefel in den Gefäßen zu bekommen, wurde käuflicher reiner Schwefel drei- bis viermal im Vakuum destilliert. Vor der endgültigen Hineindestillation in die Gefäße (welche vorher durch langdauerndes Erhitzen und Evakuieren von okkludierten Gasen befreit waren), wurden letztere bis zum äußersten Vakuum ausgepumpt und durch Ausfrieren in flüssiger Luft von eventuell vorhandenen Quecksilberdämpfen befreit.

Nach der Hineindestillation des Schwefels wurden die Gefäße von der Hochvakuumleitung abgeschmolzen.

Gang der Untersuchungen. Dank der äußerst intensiven Erregung war auch die Fluoreszenz so stark, daß man bequem mit Spektrographen großer Dispersion arbeiten konnte.

Die Quecksilberlampe wurde mit etwa 8 bis 10 Amp. betrieben, und bei diesen Stromstärken betrugen die Belichtungszeiten bei kleiner Dispersion (30 Å/mm) einige Sekunden, bei größerer Dispersion (3 bis 4 Å/mm) 40 bis 60 Minuten.

Die Fluoreszenz erschien, im Einklang mit früheren Arbeiten, schon bei Dampfspannungen von einigen tausendstel Millimeter Hg und erreichte die maximale Intensität bei Dampfspannungen von 1 bis 10 mm Hg (Dampftemperatur etwa 450° C).

Es zeigte sich, daß das Resonanzspektrum sich weiter nach der langwelligen Seite erstreckt, als es bisher beobachtet war.

Deshalb wurde die Gegend von etwa 5000 bis 6000 Å näher untersucht und die vorkommenden Linien des Resonanzspektrums ausgemessen. Verwendet wurde ein Glasspektrograph von Jobin et Yvon, Type Gouy, der bei Gebrauch von drei Prismen eine Dispersion von etwa 3 Å/mm in der betreffenden Spektralgegend ergab. Als Vergleichsspektrum für die Ausmessung der Resonanzlinien wurde das Spektrum eines Eisenbogens benutzt.

Es erwies sich, daß die intensivsten Linien des Resonanzspektrums in dieser Gegend als Fortsetzung der von Swings[1]) aufgefundenen Dublettserien aufzufassen sind. Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die neuen Glieder dreier Dublettserien, die von den Quecksilberlinien 3132, 3126 und 2968 Å erregt werden.

[1]) P. Swings, l. c.

Tabelle 1.

Serie A erregt von 3132 Hg		Serie B erregt von 3126 Hg		Serie C erregt von 2968 Hg	
Term	λ	Term	λ	Term	λ
21	5105,8 5109,4	21	5086,2 5089,6	23	5048,9 5052,9
22	5262,8 5266,5	22	5242,3 5245,6	24	5211,0 5214,9
23	5430,0 5434,0	23	5408,3 5411,7	25	5375,6 5379,9
24	5607,3 5611,6	24	5585,3 5588,5	26	5552,4 5556,5

Auch die Multiplettserie, erregt von 3132 Å Hg, kann bis etwa 5700 Å verfolgt werden. Von ihr wurden fünf neue Terme ausgemessen, die sämtlich aus vier Linien bestehen (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Multiplettserie erregt von 3132 Å Hg	
Term	λ
18	4981,3 4984,9 4989,1 4992,8
19	5137,9 5141,3 5146,1 5149,7
20	5299,1 5303,0 5308,2 5311,8
21	5430,1 5434,0 5439,0 5443,0
22	5654,8 5659,5 5665,2 5668,7

Intensitätsmessungen. Durch Ändern der Dampfspannung in relativ weiten Grenzen von etwa 0,01 bis 50 mm Hg konnte bestätigt werden, daß in einigen Dublettserien das Intensitätsverhältnis der zwei Komponenten sich mit der Dampfspannung ändert, eine Tatsache, die schon Swings[1]) bemerkt hat.

Rompe[2]) hat in seinen Untersuchungen keine solche Änderung wahrgenommen. Das könnte man vielleicht damit erklären, daß Rompe mit Spektrographen ziemlich kleiner Dispersion gearbeitet und auch den Druck nicht in genug weiten Grenzen geändert hat (0,5 bis 5 mm Hg).

Um quantitative Angaben über diese Änderung zu erhalten, wurden einige Terme der von den Quecksilberlinien 3132, 3126 und 2968 Å erregten Dublettserien (Serien A, B und C) bei Anwendung großer Dispersion (etwa 3 Å/mm) bei verschiedenen Dampfspannungen im Resonanzgefäß auf eine Platte aufgenommen. Außerdem wurden auch auf dieselbe Platte photometrische Intensitätsmarken auf-

[1]) P. Swings, l. c.
[2]) W. Rompe, l. c.

genommen; das Licht einer auf konstanter Spannung brennenden Lampe wurde dabei mittels Nicolschen Prismen meßbar abgeschwächt. Die Schwärzungen wurden mit Hilfe eines Mollschen Mikrophotometers bestimmt.

Die relativen Intensitäten der Dublettlinien sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Es bedeutet hier I_k die Intensität der kurzwelligen Komponenten, I_l die Intensität der langwelligen Komponente.

Tabelle 3.

Serie A				Serie B				Serie C			
p mm Hg	I_k	I_l	$\frac{I_k}{I_l}$	p mm Hg	I_k	I_l	$\frac{I_k}{I_l}$	p mm Hg	I_k	I_l	$\frac{I_k}{I_l}$
0,01	5	8	0,62	0,01	5	8	0,62	0,01	119,5	20,5	0,95
0,05	9,4	16	0,59	0,05	10,5	19	0,55	0,16	85	94	0,9
0,3	42	85	0,49	0,3	44	104	0,43	1,1	116	130	0,9
1,1	80	200	0,4	1,1	87	220	0,4	5	86	96	0,9
5	94	280	0,33	5	95	280	0,33	20	16	17	0,94
12	36	140	0,26	12	38	150	0,25				
27	10,5	54	0,2	27	14	76	0,19				
52	0	11,5	0,0	52	0	17	0,0				

Man sieht hieraus deutlich, daß mit wachsender Dampfspannung das Verhältnis der Intensitäten der kurzwelligen zur langwelligen Komponente in den durch 3132 und 3126 Å Hg erregten Dublettserien (Serie A und B) abnimmt und bei Dampfspannungen über 50 mm Hg die kurzwelligere Komponente gänzlich verschwindet. In der durch 2968 Å Hg erregten Serie (C) ist dagegen kein Einfluß der Dampfspannung auf das Intensitätsverhältnis wahrzunehmen.

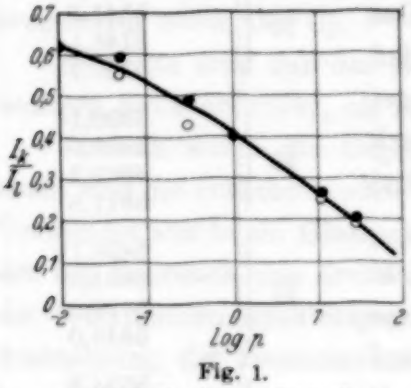


Fig. 1.
○ Serie A, ● Serie B.

Die erwähnte Änderung des Intensitätsverhältnisses erfolgt gleichzeitig in allen Termen der beiden Serien A und B und auch in den beiden Serien sind die Änderungen gleich groß, wie man aus der Fig. 1 sehen kann. Die eingezeichnete Kurve stellt gleich gut die Intensitätsänderungen für beide Serien dar.

Die beschriebene Erscheinung ist theoretisch schwer zu deuten, denn nimmt man die Änderung als reell an, so müßten die Übergangswahrscheinlichkeiten nach den Rotationsniveaus $m+1$ und $m-1$ von der

Dampfdichte des erregten Dampfes abhängen; oder auch, man müßte die Änderungen als relativ annehmen und die bisherige Einordnung der Dublettserien fallen lassen, ein Gedanke, den Herr Swings in einer persönlichen Mitteilung als möglich hervorgehoben hat.

Eine Erklärung, daß die Änderungen von der Reabsorption hervorgerufen seien, fällt fort, denn es wurde bestätigt, daß die Änderung der Dampfdichte in dem oben erwähnten Absorptionsgefäß keinen Einfluß auf das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten hat.

Um die Serienanordnung der Dubletts sicher aufklären zu können, müßte man Teile des Resonanzspektrums in unmittelbarer Nähe der erregenden Linien eingehender untersuchen, wobei zur Anregung Linien von möglichst kleiner Breite verwendet werden sollten. Nur so könnte man sich von der außerordentlichen Komplexität des Spektrums befreien und bestimmte Schlüsse über die Struktur der Resonanzdublette ziehen.

Am Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für die freundliche Aufnahme in sein Institut und für die fortwährende Unterstützung und Beratung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso bin ich der Wissenschaftlichen Abteilung des polnischen Unterrichtsministeriums für das gewährte Stipendium zu Dank verpflichtet.

Warschau, Institut f. Experimentalphysik der Universität, Februar 1931.

Einige Anwendungen des Filterdifferenzverfahrens zur Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlen.

Von **Hans Küstner** in Göttingen.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1931.)

Als Beispiel für die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens werden Messungen der Schwächungskoeffizienten von Zinn und der Elektronenemission von Tantal und Wolfram in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen, sowie Untersuchungen der Intensitätsverhältnisse der Serienlinien des Cu mitgeteilt.

Der Verfasser[1]) hat kürzlich in dieser Zeitschrift ein Differenzverfahren geschildert, das es ermöglicht, recht intensive monochromatische Röntgenstrahlen von 0,128 bis 2,50 Å Wellenlänge mit Hilfe gewöhnlicher technischer Röhren zu erzeugen. Das Verfahren erlaubt die Bearbeitung verschiedener Probleme, die bisher nur mit verhältnismäßig großen Mitteln oder auf anderem Wege gelöst werden konnten. Es mögen hier einige vorläufige Ergebnisse drei verschiedener Problemstellungen mitgeteilt werden, deren Bearbeitung in Angriff genommen wurde, und die die Leistungsfähigkeit der Methode aufzeigen sollen.

1. Die Bestimmung der Schwächungskoeffizienten.

Als Filter diente lochfreie Zinnfolie von etwa 0,01 mm Stärke. Sie war von der Firma Dr. Th. Schuchardt-Görlitz bezogen und besaß nach deren Angaben einen Reinheitsgrad von etwa 99,9%.

Bestimmt werden soll der Massenschwächungskoeffizient μ/ϱ des Sn, wobei μ der Schwächungskoeffizient und ϱ die Dichte ist. Aus Messung der Intensitäten I_0 bzw. I der ungefilterten bzw. gefilterten Röntgenstrahlung folgt μd, wobei d die Dicke des Sn in Zentimeter ist. Da nun

$$\mu d = \frac{\mu}{\varrho} \cdot \varrho d = \frac{\mu}{\varrho} \cdot \frac{m}{f \cdot d} \cdot d = \frac{\mu}{\varrho} \cdot \frac{m}{f}$$

ist, worin m die auf die Fläche f des Filters entfallende Masse ist, so folgt

$$\frac{\mu}{\varrho} = \frac{\mu d}{m/f} \tag{1}$$

aus der Messung mit Röntgenstrahlen, aus Wägung und Flächenmessung der Filter.

---

[1]) H. Küstner, ZS. f. Phys. **70**, 324, 1931.

1. *Die Flächenbestimmung der Filter.* Es wurden 120 Sn-Folien in Serien zu je fünf Stück zwischen Kupferfolien von 0,1 mm Stärke gelegt; der ganze Stoß wurde zwischen zwei 5 mm starke Messingplatten gebracht und unter starker Zusammenpressung wurde alles gemeinsam auf etwa 7×7 qcm abgefräst. Der fertige Block zeigte völlig glatte Flächen; die Filter stimmten auch nach dem Auseinandernehmen vorzüglich untereinander überein. Ihre Fläche wurde bestimmt, indem die Länge und Breite beider Messingplatten gemessen wurde. Dies geschah mit Hilfe eines Präzisionsdickenmessers, der hundertstel Millimeter abzulesen gestattete. Bei jeder Messingplatte wurden Länge sowohl wie Breite an je sieben Stellen je viermal bestimmt. So ergab sich für

Messingplatte	I	49,0983 cm²
„	II	49,0722 „
	Mittel:	49,0852 cm² ± 0,5 ‰

Dieser prozentische Fehler entspricht einer Ungenauigkeit von ± 0,02 mm bei der Längen- und Breitenmessung.

2. *Die Massenbestimmung der Filter.* Es wurden abgewogen

10	Einzelfilter	zu	je	etwa	0,01 mm
3	„	„	„	„	0,05 „
3	„	„	„	„	0,10 „
3	„	„	„	„	0,20 „

Die letzten neun Sätze ergaben, zur Kontrolle gemeinsam gewogen, 42,6468 g, während die Summe der gefundenen Einzelgewichte 42,6430 g lieferte. Der Gewichtsunterschied beträgt also 0,1 ‰. Je dünner das Filter, desto stärker fällt ein Wägungsfehler ins Gewicht. So ergab sich zwischen der Summe der Einzelwägungen und der gemeinsamen Wägung für die ersten fünf Filter von 0,01 mm ein Unterschied von 0,45 ‰ und für die anderen fünf derselben Dicke 0,85 ‰. Bei jedem der Einzelfilter von etwa 0,01 mm Dicke dürfte also der Massenfehler 0,5% kaum übersteigen. Bei den dickeren Filtern ist er entsprechend kleiner.

3. *Die Bestimmung von μd.* Es wurden die Intensitätsverhältnisse ohne und mit Sn-Filter für charakteristische Strahler zwischen U und Cu gemessen, und zwar mit möglichst weitgehender Unterdrückung der β- und γ-Linien, also für fast reine $\alpha\alpha'$-Strahlung. Der untersuchte Wellenlängenbereich erstreckt sich demnach von 0,128 bis 1,537 Å. Nur bei W und Ta wurden alle Linien der K-Serie ausgenutzt, da ein geeignetes Filter zur Ausschaltung der β- und γ-Linien nicht zur Verfügung stand. Durch geeignete Kombination der unter 2 aufgeführten Sn-Filter wurde dafür

gesorgt, daß das Meßergebnis von $J : J_0$ stets zwischen 0,71 und 0,38 lag. Nur für die weichen Strahlungen von Zn und Cu lag $J : J_0$ etwa bei 0,17 bzw. 0,11, da dünnere Sn-Folien als 0,01 mm nicht zur Verfügung standen.

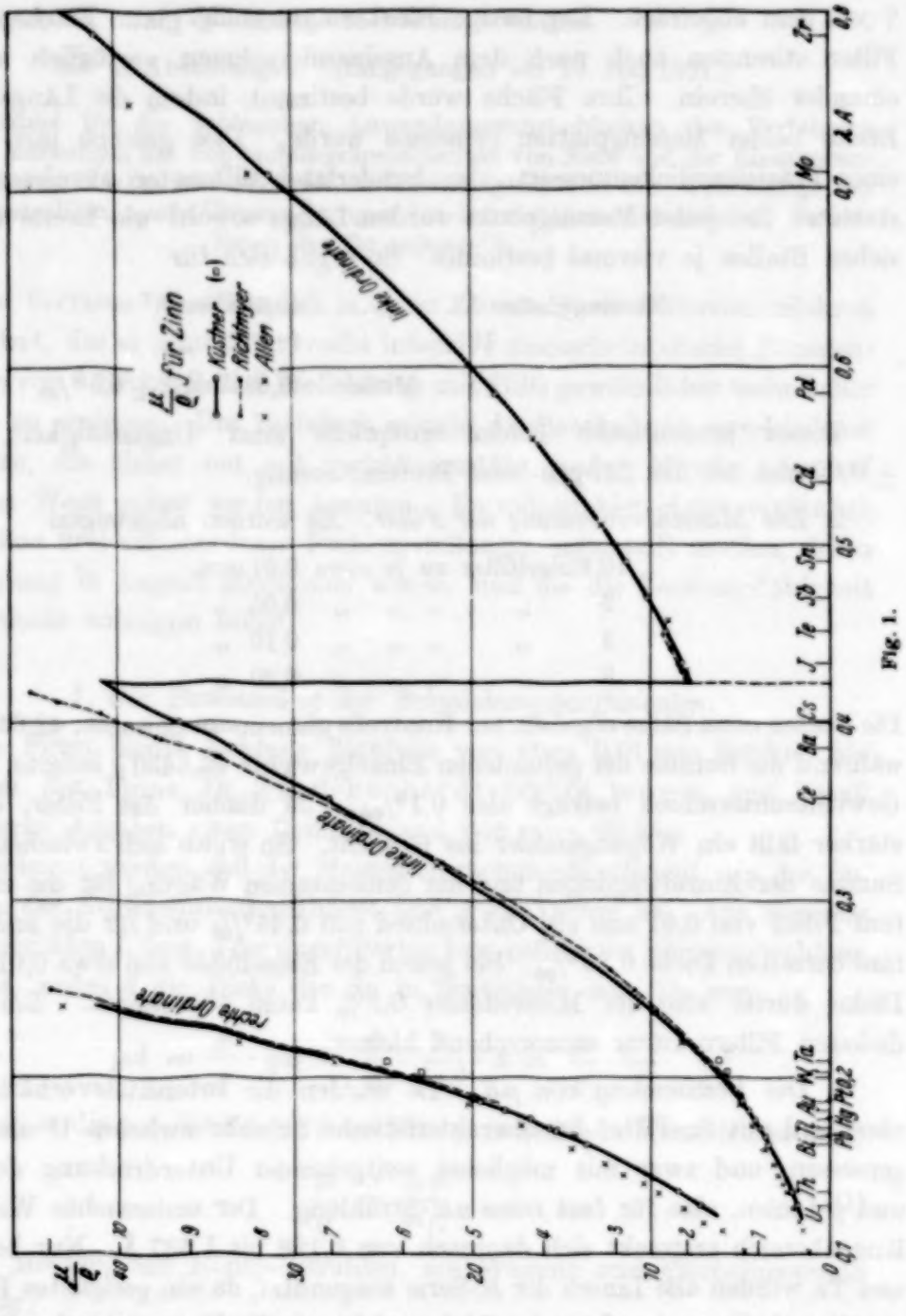


Fig. 1.

Bei jeder Wellenlänge wurden die Messungen an drei verschiedenen Filterkombinationen ausgeführt und der Mittelwert gebildet, allein bei Th- und

U-Strahlung wurde nur mit zwei Filterkombinationen gearbeitet. Die größte Abweichung eines Einzelmeßwertes vom Mittelwert betrug 2,5% und trat bei Se als Strahler auf. Trotzdem liegt der Mittelwert vorzüglich auf der Meßkurve.

Die Ergebnisse für μ/ϱ sind in den Fig. 1 und 2 wiedergegeben. In diese sind auch die Ergebnisse von Allen[1]) eingetragen. Seine Ergebnisse

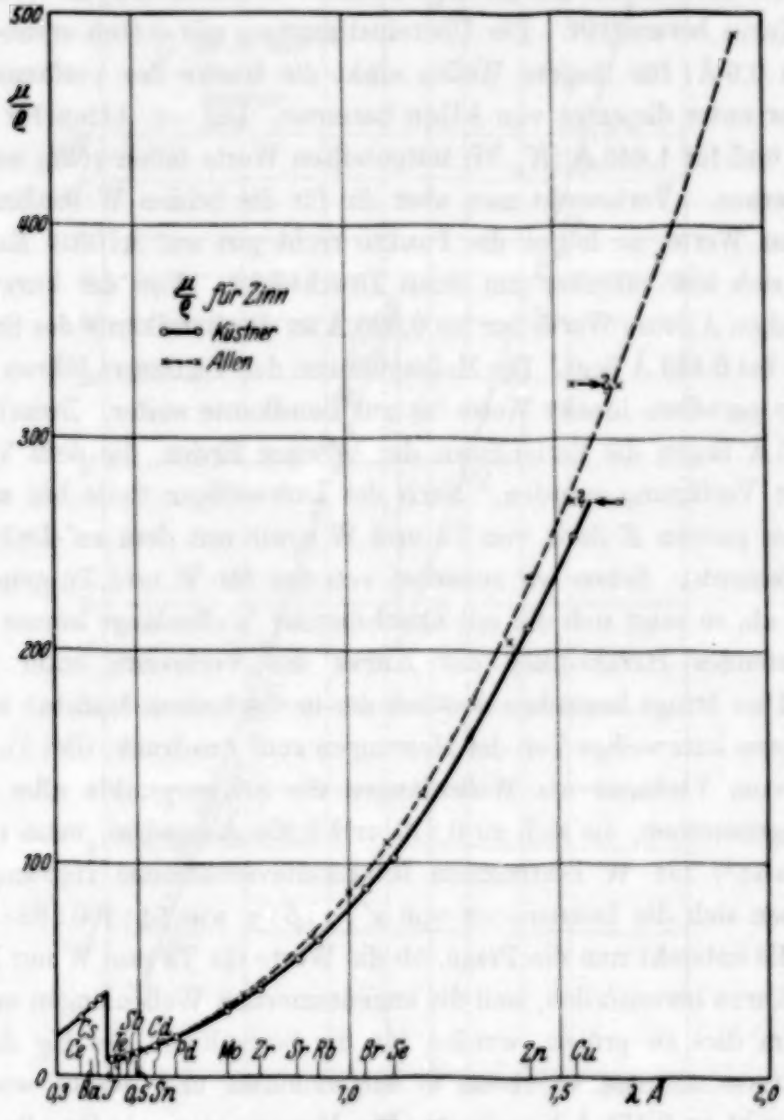


Fig. 2.

wurden mit dem Sollerspektrometer gewonnen, und zwar für kurze Wellenlängen bis hinauf zu 0,560 Å durch Aussonderung einer Bande aus dem kontinuierlichen Röntgenspektrum, die nach einer Berechnung des Ver-

[1]) S. J. M. Allen, Phys. Rev. (2) **27**, 266, 1926.

fassers (l. c.) auf Grund der von Allen angegebenen Apparatemaße eine Breite von etwa 0,08 Å besaß. Für längere Wellenlängen benutzte Allen die spektrometrisch ausgesonderten Serienlinien von Mo und leichteratomigen Elementen, die als Antikathoden dienten. Die Ergebnisse des Verfassers zeigen in der langwelligen Nachbarschaft der Sn-Absorptionsbandkante vorzügliche Übereinstimmung mit Allens Werten; nur der für 0,458 Å von Allen beobachtete Punkt liegt offenbar etwas zu tief, da er auch aus seiner Kurve herausfällt. Die Übereinstimmung mit Allen erstreckt sich etwa bis 0,6 Å; für längere Wellen sinkt die Kurve des Verfassers mehr und mehr unter diejenige von Allen herunter. Die von Allen für 1,537 Å (K_α Cu) und für 1,655 Å (K_α Ni) mitgeteilten Werte fallen völlig aus seiner Kurve heraus. Vertauscht man aber die für die beiden Wellenlängen angegebenen Werte, so liegen die Punkte recht gut auf Allens Kurve; es handelt sich hier offenbar um einen Druckfehler. Von der kurzwelligen Seite reichen Allens Werte nur bis 0,320 Å an die Bandkante des Sn heran, die etwa bei 0,423 Å liegt. Die Meßergebnisse des Verfassers führen Allens Kurve in geradezu idealer Weise bis zur Bandkante weiter. Zwischen 0,21 und 0,35 Å liegen die Serienlinien der seltenen Erden, die dem Verfasser nicht zur Verfügung standen. Nach der kurzwelligen Seite hin arbeitete er mit der ganzen K-Serie von Ta und W sowie mit dem $\alpha\alpha'$-Dublett der Schwerelemente. Sehen wir zunächst von den für W und Ta gemessenen Punkten ab, so zeigt sich ein mit abnehmender Wellenlänge immer stärker hervortretendes Herabsinken der Kurve des Verfassers unter Allens Werte. Dies bringt besonders deutlich der in vierfachem Maßstab in Fig. 1 eingetragene kurzwellige Teil der Messungen zum Ausdruck. Bei Ta und W wurden vom Verfasser als Wellenlängen die Schwerpunkte aller Serienlinien angenommen, die sich zu 0,210 und 0,204 Å ergeben, wenn man die von Duane[1]) für W bestimmten Intensitätsverhältnisse zugrunde legt, nach denen sich die Intensitäten von $\alpha' : \alpha : \beta : \gamma$ wie 54 : 100 : 85 : 15 verhalten. Es entsteht nun die Frage, ob die Werte für Ta und W nur deshalb aus der Kurve herausfallen, weil die angenommenen Wellenlängen unrichtig sind. Um dies zu prüfen, wurden für die Serienlinien des Hg dieselben Intensitätsverhältnisse wie beim W angenommen und daraus wurde ihr Schwerpunkt zu 0,171 Å berechnet. Die Messung von μ/ϱ für alle Serienlinien des Hg ergab 8,817; und dieser Wert, zu 0,171 Å eingetragen, fällt vorzüglich auf die Kurve des Verfassers. Hieraus folgt, daß die Abweichung der Punkte für die Ta- und W-Strahler nicht durch eine irrige Annahme

[1]) W. Duane u. W. Stenström, Proc. Nat. Acad. Amer. 6, 477, 1920.

über den Schwerpunkt der Wellenlängen ihrer Linienstrahlung erklärt werden kann. Daß eine Verunreinigung der Strahler vorliegt, ist ebenso wenig glaubhaft; denn der W-Strahler war aus wolframsaurem Natrium

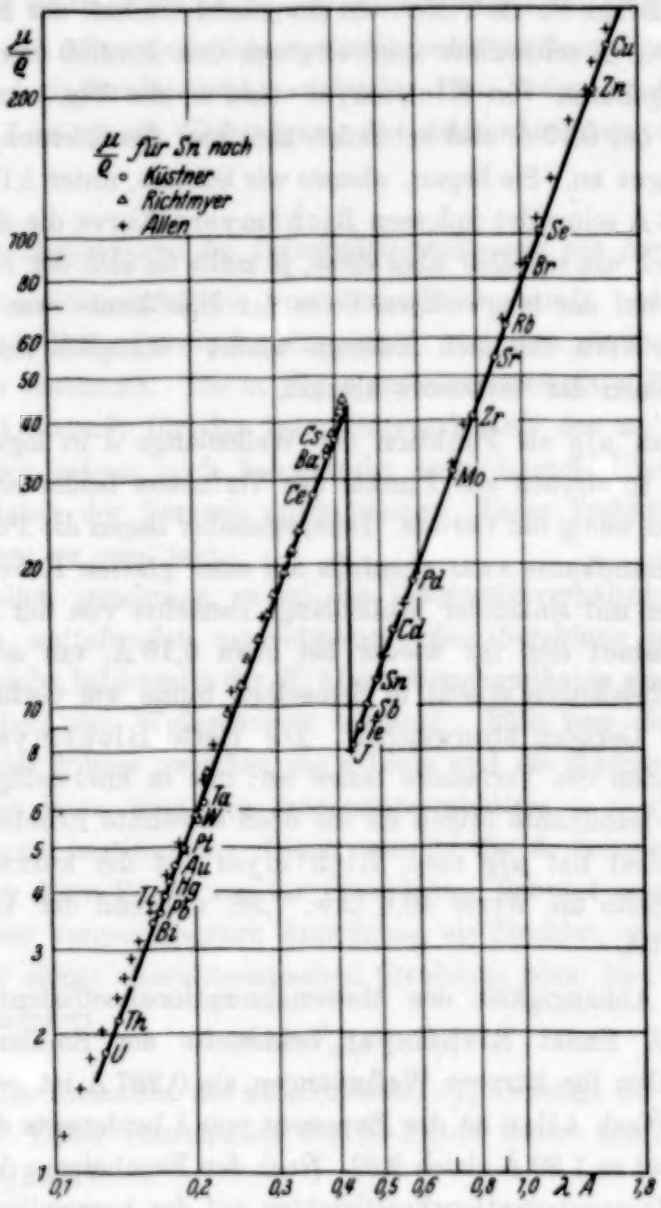


Fig. 3.

von Kahlbaum „zur Analyse mit Garantieschein" hergestellt. Die Frage, weshalb die Punkte für Ta und W eine kleine Abweichung von der Kurve zeigen, muß daher zunächst offen bleiben und einer späteren Prüfung vorbehalten werden.

Besonders genaue Messungen von μ/ϱ hat Richtmyer[1]) gerade für Sn ausgeführt. Seine Genauigkeit dürfte höher sein als die vom Verfasser erreichte. Denn einerseits arbeitete Richtmyer mit der elektrischen Kompensationsrichtung von Read[2]), andererseits verwandte er nur ein und dasselbe Stück Sn als Filter. In der Nachbarschaft der Sn-Bandkante berücksichtigte er schließlich sehr sorgsam den Einfluß der Spaltbreite. Auch die Ergebnisse von Richtmyer sind in die Fig. 1 aufgenommen. Sie beginnen bei 0,19 Å und schließen sich hier den Messungen des Verfassers recht gut an. Sie liegen, ebenso wie letztere, unter Allens Werten. Bei etwa 0,33 Å schneidet indessen Richtmyers Kurve die des Verfassers und erhebt sich um so höher über diese, je mehr sie sich der Sn-Bandkante nähert. Die auf der langwelligen Seite der Bandkante von Richtmyer beobachteten Werte stimmen indessen wieder vorzüglich mit denen von Allen und denen des Verfassers überein.

Trägt man μ/ϱ als Funktion der Wellenlänge λ in logarithmischem Maßstab auf, so streuen alle Punkte des Verfassers beiderseits der Bandkante nur ganz wenig um Gerade. Demgegenüber liegen die Punkte Allens links der Sn-Bandkante zwar ebenfalls auf einer glatten Kurve; diese entfernt sich aber mit sinkender Wellenlänge zunächst von der Geraden des Verfassers, nähert sich ihr wieder bei etwa 0,18 Å, um schließlich bei kürzesten Wellenlängen erneut in demselben Sinne wie vorher mehr und mehr von der Geraden abzuweichen. Die Werte Richtmyers schließen sich der Geraden des Verfassers besser an; nur in kurzwelliger Nachbarschaft der Sn-Bandkante zeigen sie die oben erwähnte Erhebung. An der Bandkante selbst hat μ/ϱ nach Richtmyer auf der kurzwelligen bzw. langwelligen Seite die Werte 46,6 bzw. 7,98, während der Verfasser 43,0 bzw. 7,80 findet.

Für die Abhängigkeit des Massenabsorptionskoeffizienten von der Wellenlänge λ findet Richtmyer beiderseits der Sn-Bandkante das λ^3-Gesetz erfüllt; für kürzere Wellenlängen als 0,237 Å ist es indes nicht mehr gültig. Nach Allen ist der Exponent von λ beiderseits der Sn-Bandkante bis herauf zu 1,20 Å gleich 2,92. Nach den Ergebnissen des Verfassers gilt für den Massenabsorptionskoeffizienten auf der kurzwelligen Seite der Bandkante

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_k = 400 \cdot \lambda^{2{,}64}$$

---

[1]) F. K. Richtmyer, Phys. Rev. **30**, 755, 1927.
[2]) H. S. Read, Phys. Rev. **28**, 898, 1926.

und auf der langwelligen Seite

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_l = 78 \cdot \lambda^{2{,}67}.$$

Zusammenfassend darf wohl gesagt werden, *daß die vom Verfasser vorgeschlagene Methode der Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlen bei Bestimmung von Massenschwächungskoeffizienten an Genauigkeit nicht hinter Messungen mit Spektralapparat zurücksteht. Eine Steigerung der Genauigkeit ist in erster Linie durch Verbesserung der elektrometrischen Anordnung anzustreben.*

II. Die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses von Serienlinien.

Das Intensitätsverhältnis von Serienlinien wurde bisher wohl ausschließlich mit Hilfe des Spektralapparats, und zwar photographisch oder ionometrisch bestimmt. Die in Fig. 4 zusammengestellten Ergebnisse verschiedener Autoren[1]) für das Intensitätsverhältnis des $\alpha\alpha'$-Dubletts und der β-γ-Linien zeigen noch keine recht befriedigende Übereinstimmung. Es wurde daher der Versuch unternommen, dieses Verhältnis auf einem anderen Wege zu ermitteln.

Wir wollen annehmen, es sei das Intensitätsverhältnis J/J_0 der gefilterten zur auffallenden monochromatischen Strahlung innerhalb eines kleinen Bereichs beiderseits der K-Absorptionsbandkante eines bestimmten Filters für beliebige Wellenlängen bekannt. Fällt nun die Absorptionsbandkante des Filters zwischen die α-Linie und die β-Linie eines anderen Elements, so kann man das Intensitätsverhältnis $(\alpha + \alpha') : (\beta + \gamma)$ für dieses Element bestimmen. Dient, wie in Fig. 5, beispielsweise Ni als Filter, so ist diese Forderung für Cu erfüllt. Benutzt man dieses in der vom Verfasser vorgeschlagenen Anordnung als Strahler, und mißt man die Intensität J seiner charakteristischen Strahlung ohne Ni-Filter, so erhält man den Meßwert

$$J = J_{\alpha\alpha'} + J_{\beta\gamma},$$

wobei $J_{\alpha\alpha'}$ die Intensität des $\alpha\alpha'$-Dubletts, $J_{\beta\gamma}$ diejenige der $(\beta + \gamma)$-Linien des Cu ist. Unter Einschalten des Ni-Filters hinter den Strahler erhält man den Meßwert

$$J_F = J_{\alpha\alpha'} \cdot \left(\frac{J}{J_0}\right)_{\alpha\alpha'} + J_{\beta\gamma} \cdot \left(\frac{J}{J_0}\right)_{\beta\gamma}.$$

[1]) W. Duane u. W. Stenström, Proc. Nat. Acad. Amer. **6**, 477, 1920; B. Wooten, Phys. Rev. **13**, 71, 1919; E. A. Owen, Proc. Roy. Soc. London (A) **94**, 339, 1918; E. Unnewehr, Phys. Rev. **22**, 529, 1923; H. Th. Meyer, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **7**, 108, 1929; M. Siegbahn u. A. Žaček, Ann. d. Phys. **71**, 187, 1923.

Hierin sind $\left(\frac{J}{J_0}\right)_{\alpha\alpha'}$ und $\left(\frac{J}{J_0}\right)_{\beta\gamma}$ aus der als bekannt vorausgesetzten Kurve der Fig. 5 zu entnehmen, da die Wellenlängen für das $\alpha\alpha'$-Dublett sowie für die β- und γ-Linie des Cu bekannt sind. Zweckmäßigerweise wird man hierbei für die beiden Liniengruppen diejenigen mittleren Wellen-

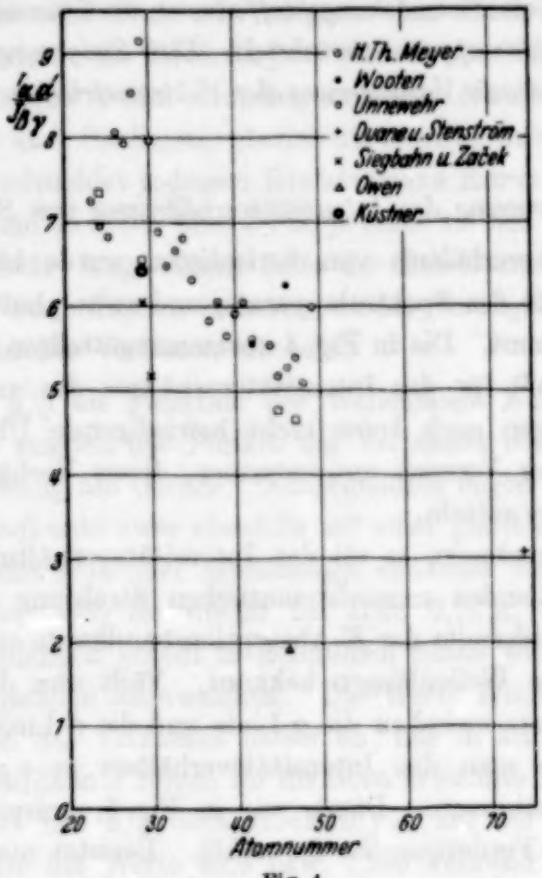


Fig. 4.

längen wählen, die den Intensitätsschwerpunkten derselben entsprechen. Aus den beiden obigen Gleichungen folgt

$$\frac{J_{\alpha\alpha'}}{J_{\beta\gamma}} = \frac{\frac{J_F}{J} - \left(\frac{J}{J_0}\right)_{\beta\gamma}}{\left(\frac{J}{J_0}\right)_{\alpha\alpha'} - \frac{J_F}{J}}. \tag{2}$$

In der Praxis liegt die Hauptschwierigkeit darin, das J/J_0 für das $\alpha\alpha'$-Dublett des untersuchten Elements hinreichend genau zu ermitteln. Man kann es aus den Punkten, mit denen man die in Fig. 5 dargestellte Kurve festlegen kann, extrapolieren. Diese Extrapolation wird aber dadurch erschwert, daß die Kurve, wie sich leicht zeigen läßt, einen

Wendepunkt aufweist. Nimmt man für den Schwächungskoeffizienten das bekannte und hinreichend sichergestellte Exponentialgesetz an, so wird für ein Filter bestimmter Dicke

$$\frac{J}{J_0} = e^{-K \cdot \lambda^p}, \tag{3}$$

worin K und p Konstanten und λ die Wellenlänge bedeuten. Dann hat die Kurve für

$$\lambda = \left(\frac{p-1}{p \cdot K}\right)^{1/p} \tag{4}$$

einen Wendepunkt; für $\lambda = \infty$ wird $J/J_0 = 0$ und für $\lambda = 0$ wird $J/J_0 = 1$; in beiden Fällen ist der Differentialquotient gleich Null. Ermittelt man

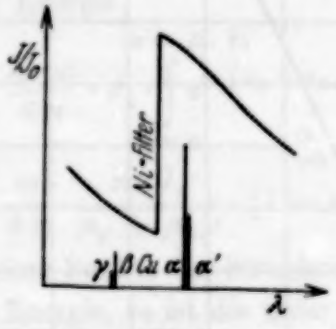


Fig. 5.

indessen $J/J_0 = e^{-\mu d}$ für ein und dasselbe Filter mit Hilfe der durch Selektivfilterung ausgesonderten $\alpha\alpha'$-Dubletts verschiedener Strahlerelemente, und trägt man $\log \mu d$ als Funktion von $\log \lambda$ auf, so liegen die Punkte beiderseits der Filterbandkante sehr genau auf Geraden, wie dies Fig. 6 für ein Ni-Filter zeigt; neben die Punkte sind die Strahler und unter diese die Filter zur Unterdrückung der $\beta\gamma$-Linien geschrieben. Dank dieses einfachen funktionalen Zusammenhanges kann man μd für das $\alpha\alpha'$-Dublett des zu untersuchenden Elements — in Fig. 6 handelt es sich um Cu — sehr genau rechnerisch durch Extrapolation über den Ni-Punkt hinaus finden. Da der Nenner von Gleichung (2) die kleine Differenz zweier großer Zahlen darstellt, so wird man zur Erhöhung der Meßgenauigkeit einerseits den Ni-Punkt und das J_p/J für Cu möglichst oft abwechselnd bestimmen, andererseits zur Festlegung der Geraden nicht gerade dem Ni unmittelbar benachbarte Strahlerelemente wählen, damit die Richtung der Geraden durch den Ni-Punkt möglichst exakt festgelegt werden kann. In der geschilderten Weise erhielt der Verfasser für Cu:

$$\frac{J_{\alpha\alpha'}}{J_{\beta\gamma}} = \frac{0{,}584\,85 - 0{,}085\,71}{0{,}607\,23 - 0{,}534\,85} = \frac{0{,}449\,14}{0{,}072\,38} = 6{,}205. \tag{5}$$

Ein anderer Weg ist der, daß man die $\beta\gamma$-Linien eines Cu-Strahlers durch Filterung mit etwa 0,02 mm Ni auf weniger als $1\,^0/_{00}$ der Intensität des $\alpha\alpha'$-Dubletts herunterdrückt und dann für die letzteren das J/J_0 mit Hilfe des für die anderen Versuche benutzten Ni-Filters bestimmt. Anfängliche Bedenken gegen dieses Verfahren erwiesen sich als unbegründet: das Ergebnis stimmte vollkommen mit dem nach der Extrapolationsmethode erhaltenen überein.

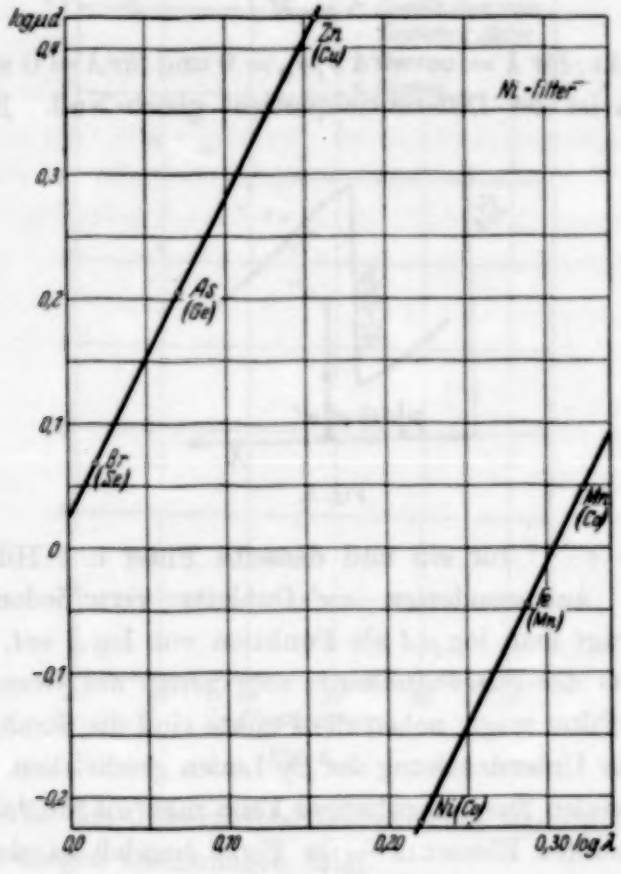


Fig. 6.

Dieses Ergebnis bedarf indessen noch dreier wichtiger Korrekturen, und zwar erstens wegen der Schwächung, die einerseits die das Element zur Linienemission erregende Strahlung, andererseits die Linienstrahlung selbst in dem sie emittierenden Element erleiden; zweitens wegen der Schwächung der Linienstrahlung auf dem Luftwege vom Strahler zur Ionisationskammer und im Kammerfenster; und drittens hinsichtlich der Luftabsorption in der Kammer, um aus der gemessenen Ionisation auf die Energie der Linien schließen zu können.

1. *Die Schwächung der Röntgenstrahlen im Strahler selbst.* Es möge der Einfallswinkel der erregenden Strahlung ebenso wie der Ausfallswinkel der charakteristischen Sekundärstrahlung 45^0 betragen. Ferner sei μ_p der Schwächungskoeffizient der erregenden Strahlung, $\mu_{aa'}$ derjenige des $\alpha\alpha'$-Dubletts, und $\mu_{\beta\gamma}$ derjenige der $\beta+\gamma$-Linien. Hat die erregende Strahlung beim Auftreffen auf den Strahler die Intensität J_0 und nach Zurücklegen des Weges x im Strahler die Intensität J, so wird längs der Wegstrecke dx im Strahler an charakteristischer $\alpha\alpha'$-Strahlung die Energie

$$dJ_a = K \cdot J_0 \cdot e^{-\mu_p x}\, dx$$

erzeugt, wobei K ein Proportionalitätsfaktor ist. Hat der Strahler die Dicke D, so tritt innerhalb eines kleinen Raumwinkels ω an charakteristischer $\alpha\alpha'$-Strahlung die Energie

$$\bar{J}_{aa'} = \frac{K\cdot\omega}{4\pi}\cdot J_0 \cdot \int_{x=0}^{x=D\cdot\sqrt{2}} e^{-(\mu_p+\mu_{aa'})x}\, dx$$

$$= \frac{\omega}{4\pi}\cdot\frac{K\cdot J_0}{\mu_p+\mu_{aa'}}\cdot\left(1-e^{-(\mu_p+\mu_{aa'})\cdot D\cdot\sqrt{2}}\right)$$

aus. Ist nun die von jedem Punkte des Strahlers ausgehende $\alpha\alpha'$-Energie q mal so groß wie die $\beta\gamma$-Energie, so ist die unter demselben Raumwinkel ω austretende Energie der $\beta\gamma$-Strahlung

$$\bar{J}_{\beta\gamma} = \frac{K\cdot\omega}{4\pi q}\cdot J_0 \cdot \int_{x=0}^{x=D\cdot\sqrt{2}} e^{-(\mu_p+\mu_{\beta\gamma})x}\, dx$$

$$= \frac{\omega}{4\pi q}\cdot\frac{K\cdot J_0}{\mu_p+\mu_{\beta\gamma}}\cdot\left(1-e^{-(\mu_p+\mu_{\beta\gamma})\cdot D\cdot\sqrt{2}}\right).$$

Es ist also

$$\frac{J_{aa'}}{J_{\beta\gamma}} = \frac{\bar{J}_{aa'}}{\bar{J}_{\beta\gamma}}\cdot\frac{\int_{x=0}^{x=D\cdot\sqrt{2}} e^{-(\mu_p+\mu_{\beta\gamma})x}\, dx}{\int_{x=0}^{x=D\cdot\sqrt{2}} e^{-(\mu_p+\mu_{aa'})x}\, dx} = \frac{\bar{J}_{aa'}}{\bar{J}_{\beta\gamma}}\cdot F_1 \qquad (6)$$

oder

$$\frac{J_{aa'}}{J_{\beta\gamma}} = \frac{\bar{J}_{aa'}}{\bar{J}_{\beta\gamma}}\cdot\left[\frac{\mu_p+\mu_{aa'}}{\mu_p+\mu_{\beta\gamma}}\cdot\frac{1-e^{-(\mu_p+\mu_{\beta\gamma})\cdot D\cdot\sqrt{2}}}{1-e^{-(\mu_p+\mu_{aa'})\cdot D\cdot\sqrt{2}}}\right] = \frac{\bar{J}_{aa'}}{\bar{J}_{\beta\gamma}}\cdot F_1, \qquad (7)$$

wobei $J_{aa'}:J_{\beta\gamma}$ das gesuchte Intensitätsverhältnis, $\bar{J}_{aa'}:\bar{J}_{\beta\gamma}$ das Intensitätsverhältnis der aus dem Strahler austretenden Strahlung ist.

Für sehr kleines D würde, wie die Reihenentwicklung lehrt, die eckige Klammer gleich 1. Indessen müßte der Strahler dann so dünn gewählt

werden, daß die Intensität der charakteristischen Strahlung viel zu klein wird, um brauchbare Intensitätsmessungen zuzulassen. Dieser Idealfall scheidet also aus. Um möglichst große Intensität der charakteristischen Strahlung zu erhalten, wird man D vielmehr so bemessen, daß man nahezu den erreichbaren Grenzwert an Ausbeute erhält. Alsdann kann man $D \sim \infty$ setzen und erhält

$$\frac{J_{\alpha\alpha'}}{J_{\beta\gamma}} = \frac{\overline{J}_{\alpha\alpha'}}{\overline{J}_{\beta\gamma}} \cdot \frac{\mu_p + \mu_{\alpha\alpha'}}{\mu_p + \mu_{\beta\gamma}}.$$

Dann ist die Bestimmung der drei Schwächungskoeffizienten nicht zu umgehen. Eine andere Frage ist die, ob man μ_p als sehr groß gegen $\mu_{\alpha\alpha'}$ und $\mu_{\beta\gamma}$ ansehen darf; dann würde der Wert der eckigen Klammer ebenfalls gleich 1. Dieser Fall ist im allgemeinen wohl zulässig bei Untersuchung der von der Antikathode ausgehenden charakteristischen Strahlung, denn der Absorptionskoeffizient der Kathodenstrahlen wird meist sehr groß sein gegen den der Serienlinien. Anders liegen die Dinge aber bei der hier angewandten Sekundärstrahlungsmethode. Würde der Sekundärstrahler durch monochromatische Röntgenstrahlen erregt, deren Wellenlänge in kurzwelliger Nachbarschaft seiner Absorptionsbandkante liegt, so wäre allerdings die letzte Annahme mit einiger Annäherung auch für Röntgenstrahlen erfüllt. Erregt man aber die charakteristische Sekundärstrahlung eines Elements von so niedriger Atomnummer wie Cu durch das kontinuierliche Spektrum einer technischen Röntgenröhre, so wird das mittlere μ_p für ein solches Strahlengemisch mit zunehmender Eindringungstiefe immer kleiner. Außerdem absorbiert aber die Glaswand der Röhre gerade jene Wellenlängen, die der Bandkante des Cu benachbart sind, fast vollkommen, so daß die charakteristische Sekundärstrahlung ganz vorherrschend durch die kurzwelligen Komponenten des Spektrums erregt wird. Dies läßt sich leicht zeigen, wenn man der Reihe nach Sekundärstrahler steigender Atomnummern, wie Fe (26), Cu (29) und Zn (30) verwendet und untersucht, wie stark ihre K-Strahlung herabgedrückt wird, wenn man dasselbe Kupferfilter in den Weg der erregenden Strahlung einschaltet. In Fig. 7 stellt J_0 das ungefilterte, J_f das mit Cu gefilterte Spektrum der auffallenden Strahlung dar. Würde die charakteristische Sekundärstrahlung im wesentlichen durch die Komponenten in kurzwelliger Nachbarschaft der Bandkante erregt, so müßte das Cu-Filter die Erregung der K-Strahlung des Fe weit weniger herabsetzen als die des Cu- oder Zn-Strahlers. Denn die der Fe-Bandkante benachbarten, in Fig. 7 durch Schraffierung markierten Komponenten werden durch Einschalten des Cu-Filters in den Weg der Erregerstrahlung weit weniger herabgedrückt als die Komponenten in

Nachbarschaft der Cu- und der Zn-Bandkante. Wie die Ergebnisse der Tabelle 1 lehren, ist aber das Gegenteil der Fall: der Intensitäts*verlust* ist am größten beim Fe-Strahler und nimmt mit steigender Atomnummer der Strahler ab: er ist um so geringer, je näher die Bandkante des Strahlers

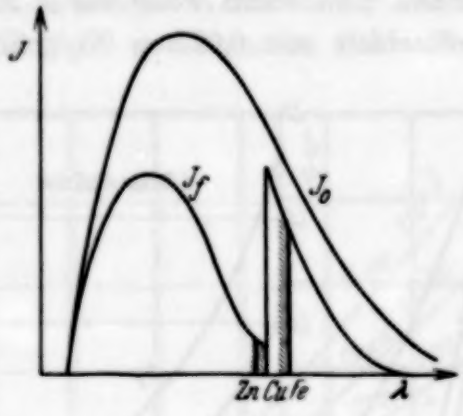


Fig. 7.

den durch das Filter weniger stark geschwächten kurzwelligen Komponenten des erregenden Spektrums liegt. Diese sind es also, die vorzugsweise die K-Strahlung erregen, und für sie ist μ_p nicht groß gegen $\mu_{\alpha\alpha'}$ und $\mu_{\beta\gamma}$.

Tabelle 1.

Strahler	J/J_0 mit Cu-Filter von	
	0,05 mm	0,1 mm
Fe (26)	0,433	0,256
Cu (29)	0,475	0,294
Zn (30)	0,509	0,325
Auffallende Strahlung . .	0,437	0,282

Demnach bleibt kein anderer Ausweg, als μ_p für die verschiedenen Schichten des Sekundärstrahlers experimentell zu bestimmen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß das μ_p nicht für das ganze auffallende Spektrum ermittelt werden darf, sondern nur für denjenigen Teil desselben, der kurzwelliger ist als die K-Bandkante des Strahlers. Denn nur dieser Teil des auffallenden Spektrums vermag die charakteristische Strahlung des Strahlers zu erregen. Um die Werte von μ_p zu ermitteln, die den verschiedenen Schichten eines Cu-Strahlers entsprechen, wurden Cu-Folien steigender Zahl als Filter in den Weg des erregenden Strahlengemisches gebracht, und es wurde die Intensität der von einem Cu-Strahler alsdann ausgehenden K-Strahlung mit derjenigen verglichen, die er ohne Vorschalten eines Cu-Filters aussandte. Die so erhaltenen Werte von J/J_0 der Cu-K-Strah-

lung zeigt die oberste Kurve der Fig. 8: sie sind proportional den Werten J/J_0 aller Erregerkomponenten in den verschiedenen Tiefen des Cu-Strahlers, gerechnet in Richtung der einfallenden Strahlung.

Außerdem mußte J/J_0 für das $\alpha\alpha'$-Dublett und für die $\beta\gamma$-Strahlung des Cu bestimmt werden. Im ersten Falle wurde die charakteristische K-Strahlung des Cu-Strahlers mit 0,02 mm Ni gefiltert, wodurch die

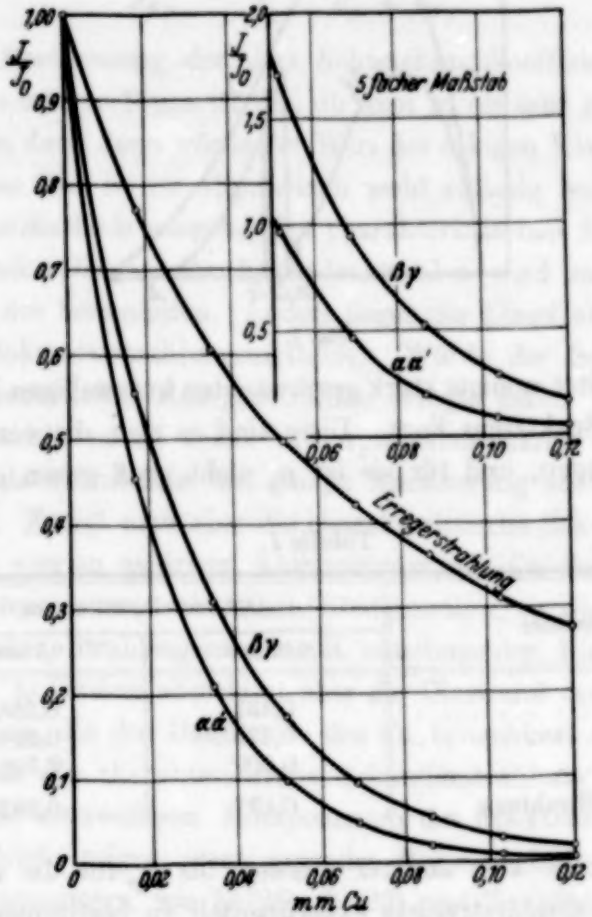


Fig. 8.

$\beta\gamma$-Strahlung auf weniger als $1\,^0/_{00}$ der Intensität des $\alpha\alpha'$-Dubletts herabgedrückt und so praktisch ausgeschaltet wurde. Die $Cu_{\alpha\alpha'}$-Strahlung wurde dann der Reihe nach mit denselben Kupferfolien gefiltert wie die erregende Strahlung; so ergab sich J/J_0 für das $\alpha\alpha'$-Dublett, was die unterste Kurve der Fig. 8 zeigt. Die Ermittlung von J/J_0 für die $\beta\gamma$-Strahlung des Cu gestaltet sich etwas umständlicher. Um diese Werte zu gewinnen, wurde das $\alpha\alpha'$-Dublett eines Zn-Strahlers (dessen $\beta\gamma$-Strahlung durch ein 0,0172 mm starkes Cu-Filter unterdrückt war) und das $\alpha\alpha'$-Dublett eines Ni-Strahlers (dessen $\beta\gamma$-Strahlung durch ein Co-Filter ausgelöscht war)

der Filterung mit den oben genannten Cu-Folien unterworfen. Trägt man dann die so erhaltenen Werte von μd für $\alpha\alpha'$ von Zn, Cu und Ni in Abhängigkeit von der Cu-Filterdicke auf, so sollten sich Gerade ergeben, die durch den Nullpunkt gehen. Fig. 9 zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist, wenn man von den unsicheren Werten für dicke Filter absieht. Die Logarithmen der aus Fig. 9 entnommenen Werte für μ sind nunmehr in

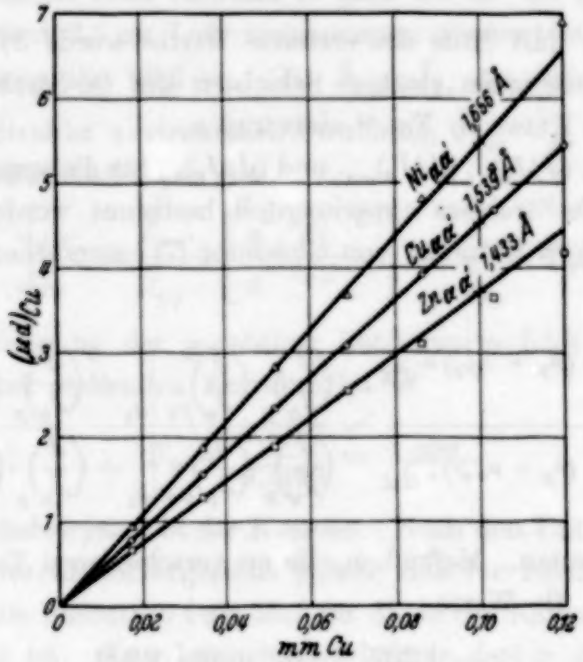


Fig. 9.

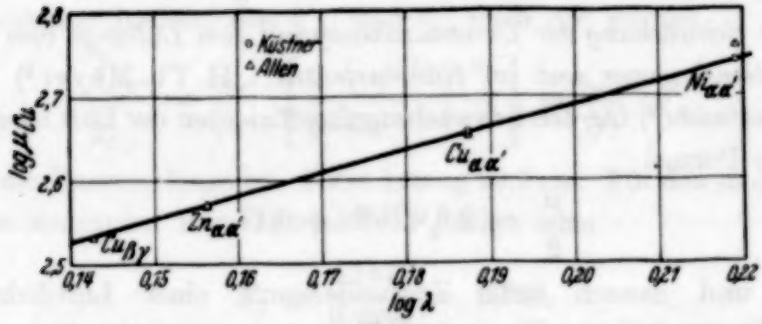


Fig. 10.

Fig. 10 gegen die Logarithmen der Wellenlängen aufgetragen, die sich aus den Intensitätsschwerpunkten des $\alpha\alpha'$-Dubletts von Zn, Cu und Ni ergeben. Wie das Ergebnis lehrt, liegen die drei Punkte vorzüglich auf einer Geraden; die unter der Annahme von $\varrho = 8{,}93$ für Cu aus Allens[1])

[1]) S. J. M. Allen, Phys. Rev. (2) **27**, 266, 1926.

Tabellen entnommenen Werte sind hinzugefügt; ihre Genauigkeit scheint geringer zu sein. Aus der Geraden von Fig. 10 läßt sich der Wert von μ für $\log \lambda_{\beta\gamma} = 0{,}1428$ von Cu entnehmen; er ergibt sich in guter Übereinstimmung mit dem nach Allen berechneten Werte 340 zu

$$\mu_{\beta\gamma} = 342,$$

während

$$\mu_{\alpha\alpha'} = 453$$

aus Fig. 9 folgt. Mit Hilfe des ersteren Wertes wurde J/J_0 für die $\beta\gamma$-Strahlung in verschieden starken Schichten des Cu-Strahlers berechnet und als mittlere Kurve in Fig. 8 eingetragen.

Nachdem so $(J/J_0)_p$, $(J/J_0)_{\alpha\alpha'}$ und $(J/J_0)_{\beta\gamma}$ für die verschieden dicken Schichten des Cu-Strahlers experimentell bestimmt worden waren, ließ sich der der eckigen Klammer von Gleichung (7) entsprechende Korrekturfaktor

$$E_1 = \frac{\int_{x=0}^{x=D\cdot\sqrt{2}} e^{-(\mu_p + \mu_{\beta\gamma})x}\,dx}{\int_{x=0}^{x=D\cdot\sqrt{2}} e^{-(\mu_p + \mu_{\alpha\alpha'})x}\,dx} \sim \frac{\left(\frac{J}{J_0}\right)_p \cdot \left(\frac{J}{J_0}\right)_{\beta\gamma}\Big|_{d_1} + \left(\frac{J}{J_0}\right)_p \cdot \left(\frac{J}{J_0}\right)_{\beta\gamma}\Big|_{d_2} + \cdots}{\left(\frac{J}{J_0}\right)_p \cdot \left(\frac{J}{J_0}\right)_{\alpha\alpha'}\Big|_{d_1} + \left(\frac{J}{J_0}\right)_p \cdot \left(\frac{J}{J_0}\right)_{\alpha\alpha'}\Big|_{d_2} + \cdots} \tag{8}$$

rechnerisch auswerten. Meßreihen, die an verschiedenen Tagen gewonnen wurden, lieferten die Werte

$$F_1 = 1{,}237,\ 1{,}240 \quad \text{und} \quad 1{,}242, \tag{9}$$

also vorzügliche Übereinstimmung bis auf wenige Promille.

2. *Die Schwächung der Linienstrahlung auf dem Luftwege vom Strahler zur Ionisationskammer und im Kammerfenster.* H. Th. Meyer[1]) hat aus den vom Verfasser[2]) für den Schwächungskoeffizienten der Luft berechneten Werten die Formel

$$\frac{\mu}{\varrho} = 2{,}6 \cdot \lambda^{2{,}98} + 0{,}17 \tag{10}$$

abgeleitet und danach unter Zugrundelegung einer Luftdichte von $\varrho = 0{,}00121$ (für 760 mm Hg und 18° C) und eines Streukoeffizienten von $\sigma = 0{,}0002057$ die μ-Werte der Luft für die Serienlinien der Elemente von Ti bis Te tabuliert. Dem Intensitätsschwerpunkt des $\alpha\alpha'$-Dubletts entspricht danach

$$\mu_{\alpha\alpha'} = 0{,}01157.$$

[1]) H. Th. Meyer, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **7**, 108, 1929.
[2]) H. Küstner, Die Ionisationsmessung s. Röntgenstr.; Ergebn. d. Mediz. Strahlenforschung **1**, 175, 1925.

Da nach H. Th. Meyers (l. c.) Untersuchungen die Intensität der γ-Linie des Cu sehr klein ist im Vergleich zur β-Linie, so darf man unbedenklich

$$\mu_{\beta\gamma} \sim \mu_\beta = 0{,}00858$$

setzen. Diese Werte wurden den folgenden Berechnungen zugrunde gelegt.

Der Luftweg vom Mittelpunkt des Strahlers bis zum Kammerfenster betrug 27,1 cm. Das Kammerfenster bestand aus 0,025 mm Cellophan. Seine Absorption ist etwa 1000mal so groß wie die der Luft, so daß das Fenster äquivalent 2,5 cm Luft angenommen werden darf. Der gesamte Luftweg L betrug also 29,6 cm. Ist $\bar{J}_{\alpha\alpha'} : \bar{J}_{\beta\gamma}$ das Intensitätsverhältnis der aus dem Strahler austretenden Strahlung, $\bar{\bar{J}}_{\alpha\alpha'} : \bar{\bar{J}}_{\beta\gamma}$ dasjenige der in die Kammer eintretenden, so gilt

$$\frac{\bar{J}_{\alpha\alpha'}}{\bar{J}_{\beta\gamma}} = \frac{\bar{\bar{J}}_{\alpha\alpha'}}{\bar{\bar{J}}_{\beta\gamma}} \cdot \left[\frac{e^{-\mu_{\beta\gamma}\cdot L}}{e^{-\mu_{\alpha\alpha'}\cdot L}}\right] = \frac{\bar{\bar{J}}_{\alpha\alpha'}}{\bar{\bar{J}}_{\beta\gamma}} \cdot F_2; \tag{11}$$

unter Zugrundelegung der gegebenen Zahlenwerte folgt für den in der eckigen Klammer stehenden Korrekturfaktor

$$F_2 = \frac{0{,}7757}{0{,}7100} = 1{,}092. \tag{12}$$

3. *Die Luftabsorption in der Kammer.* Nach den Untersuchungen von Glocker[1]) kann als sichergestellt gelten, daß für Röntgenstrahlen aller Wellenlängen die Ionisation i ein Maß für die in der Kammerluft *absorbierte* Röntgenenergie ist. Das Intensitätsverhältnis der in die Kammer eintretenden Strahlungen $\bar{\bar{J}}_{\alpha\alpha'} : \bar{\bar{J}}_{\beta\gamma}$ berechnet sich daher aus dem Verhältnis der gemessenen Ionisationen $i_{\alpha\alpha'}$ und $i_{\beta\gamma}$ nach der Formel

$$\frac{\bar{\bar{J}}_{\alpha\alpha'}}{\bar{\bar{J}}_{\beta\gamma}} = \frac{i_{\alpha\alpha'}}{i_{\beta\gamma}} \cdot \left[\frac{1 - e^{-\mu_{\beta\gamma}\cdot w}}{1 - e^{-\mu_{\alpha\alpha'}\cdot w}}\right] = \frac{i_{\alpha\alpha'}}{i_{\beta\gamma}} \cdot F_3, \tag{13}$$

wobei w die Kammerlänge ist. Diese betrug 20,0 cm. Für den in der eckigen Klammer stehenden Korrekturfaktor F_3 folgt dann

$$F_3 = \frac{0{,}1577}{0{,}2066} = 0{,}762.$$

Aus den beobachteten *Ionisationen* i ergibt sich also für das *Intensitätsverhältnis* des $\alpha\alpha'$-Dubletts und der $(\beta + \gamma)$-Linien beim Cu:

$$\frac{J_{\alpha\alpha'}}{J_{\beta\gamma}} = \frac{i_{\alpha\alpha'}}{i_{\beta\gamma}} \cdot F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 = 6{,}205 \cdot 1{,}240 \cdot 1{,}092 \cdot 0{,}762$$
$$= 6{,}205 \cdot 1{,}082 = 6{,}417. \tag{14}$$

[1]) R. Glocker, ZS. f. Phys. **40**, 479, 1927; **43**, 827, 1927.

Siegbahn und Žaček[1]) fanden für das Intensitätsverhältnis $J_{\alpha\alpha'} : J_\beta$ bei Cu als Mittelwert 151,7 : 25,5 = 5,93 oder, wenn man $J_\beta : J_\gamma$ zu etwa 10 annimmt, für $J_{\alpha\alpha'} : J_{\beta\gamma}$ den Wert 5,88, während Unnewehr[2]) den Wert 6,53 erhielt. Das Ergebnis des Verfassers liegt zwischen beiden. Demgegenüber ist der von H. Th. Meyer[3]) ermittelte Wert 9,15 wesentlich größer.

Tabelle 2.

Sekundärstrahlungs-verfahren	Spektralapparat	
	Ionisationsmethode	Photographische Methode
F_1	—	—
F_2	F_2	F_2
F_3	F_3	Plattenempfindlichkeit
—	Kristallreflexionsvermögen	Kristallreflexionsvermögen
—	—	Photometrierung

Vergleicht man die Genauigkeit des hier beschriebenen Verfahrens mit derjenigen der bisher stets angewandten Spektrometermethode, so hat man zu berücksichtigen, wie genau die für jedes Verfahren in Tabelle 2 zusammengestellten Faktoren bestimmt werden können. F_1 dürfte, wie oben gezeigt wurde, auf einige Promille genau zu messen sein. Hinsichtlich des Luftschwächungsfaktors F_2 sind alle Methoden gleichwertig. Demgegenüber dürfte sich die Plattenempfindlichkeit schwerlich mit derselben Zuverlässigkeit bestimmen lassen wie der Faktor F_3 für Luftabsorption. Als weiterer Faktor kommt bei jeder spektroskopischen Methode der Einfluß der Kristallreflexion hinzu, und bei photographischer Aufnahme der Linien die Ausphotometrierung. Soll das Intensitätsverhältnis sehr eng benachbarter Linien bestimmt werden, so tritt beim Spektralapparat, und zwar besonders bei der photographischen Aufnahme, die teilweise Überlagerung der Linienschwärzungen als Fehlerquelle in Erscheinung. Ob die Sekundärstrahlungsmethode trotz der Feinstruktur der Filterbandkante auch eng benachbarte Linien wie die des $\alpha\alpha'$-Dubletts in voller Schärfe zu trennen erlaubt, müssen weitere Versuche lehren. Vielleicht darf man von der Sekundärstrahlungsmethode eine größere Meßgenauigkeit bei Bestimmung des Intensitätsverhältnisses von Serienlinien erwarten als von der Spektrometermethode.

---

[1]) M. Siegbahn u. A. Žaček, Ann. d. Phys. **71**, 187, 1923.
[2]) E. Unnewehr, Phys. Rev. **22**, 529, 1923.
[3]) H. Th. Meyer, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **7**, 108, 1929.

III. Die Elektronenemission der Elemente unter Einwirkung monochromatischer Röntgenstrahlen.

Die Elektronenemissionen fester Elemente unter Einwirkung monochromatischer Röntgenstrahlen haben Sadler[1]) Beatty[2]) Bragg und Porter[3]) sowie Barkla und Dallas[4]) untersucht. Als Elektronenstrahler dienten Elemente zwischen Al und Sn; nur Barkla und Dallas untersuchten auch Platin. Als monochromatische Strahlung diente die charakteristische *K*-Strahlung von Elementen zwischen Fe und Sn. Die auffallende Strahlung war also stets langwelliger als 0,49 Å. Sadlers Untersuchungen zeigten als erste den starken Sprung der Elektronenemission bei Überschreiten der Absorptionsbandkante des die Elektronen emittierenden Elements. Mit einigermaßen monochromatischer Strahlung arbeitete neuerdings Espe[5]). Als Strahlung diente das ungefilterte Spektrum von Fe-, Cu- und Ni-Antikathoden. Er beschränkt sich also auf noch langwelligere Röntgenstrahlen. Als Elektronenstrahler benutzte Espe Al, Cr, Mn, Fe, Cu und Pt. Alle anderen Autoren wie Shearrer[6]), Berg und Ellinger[7]), Holthusen und Ascher[8]) sowie Vette[9]) bedienten sich mehr oder minder inhomogener Strahlengemische. Berg und Ellinger arbeiteten mit ungefilterten Bremsspektren; Holthusen und Ascher verwendeten dünne, Vette sehr starke Filter bis zu 10 mm Cu. Trotzdem gelang es ihm nur bei den allerschwerstatomigen Elektronenstrahlern Pt, Au, Pb und Bi, eine mehr und mehr hervortretende Andeutung des Sprunges in der Elektronenausbeute zu finden, den Sadler (l. c.) für leichtatomige Strahler nachgewiesen hatte. Der Grund hierfür ist offenbar in unzureichender Homogenität der von Vette verwandten Strahlengemische zu suchen.

Der Verfasser hat mit monochromatischen Röntgenstrahlen nach der von ihm vorgeschlagenen Methode zwischen 0,128 und 1,539 Å die Elektronenemission der Elemente Ta und W untersucht. Die zylindrische

---

[1]) C. A. Sadler, Phil. Mag. **19**, 337, 1910.
[2]) R. T. Beatty, Phil. Mag. **20**, 320, 1910; Proc. Roy. Soc. London (A) **85**, 230, 1911.
[3]) W. H. Bragg u. H. L. Porter, Proc. Roy. Soc. London (A) **85**, 349, 1911.
[4]) B. C. G. Barkla u. A. E. Dallas, Phil. Mag. **47**, 1, 1924.
[5]) W. Espe, Ann. d. Phys. **2**, 381, 1929.
[6]) G. Shearrer, Phil. Mag. **44**, 793, 1922.
[7]) O. Berg u. Ph. Ellinger, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **2**, 332, 1922.
[8]) E. Holthusen u. O. Ascher, Acta Radiologica **8**, 51, 1927.
[9]) E. Vette, Ann. d. Phys. **5**, 929, 1930.

Ionisationskammer besaß eine Länge von 20 cm und einen Durchmesser von 18 cm. Die Methodik war genau dieselbe wie bei Vette (l. c.). War

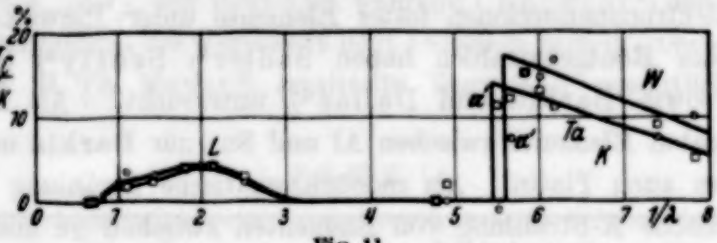


Fig. 11.

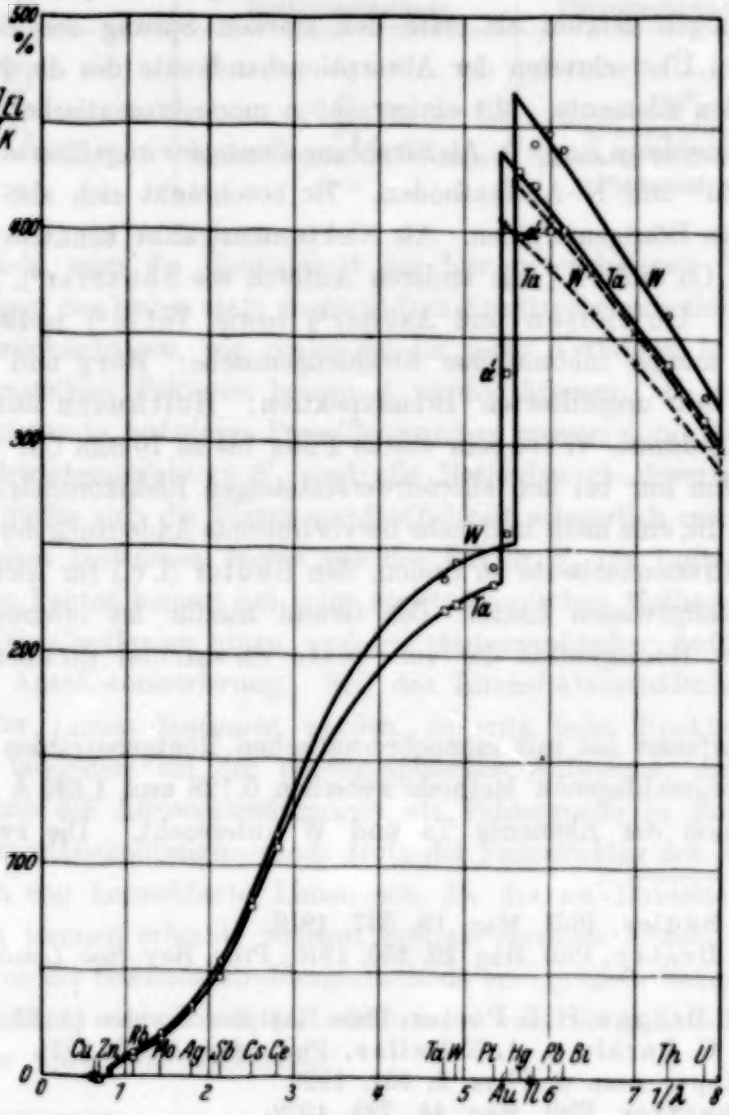


Fig. 12.

die Austrittsseite der Kammer mit graphitiertem Cellophan verschlossen, so wurde die als „Kammerwert" bezeichnete Luftionisation gemessen.

Diente ein Metall als Kammerabschluß, so lieferte die gemessene Ionisation ein Maß für die Summe aus Elektronenemission und charakteristischer Sekundärstrahlung. Durch Auflegen von graphitiertem Cellophan hinreichender Dicke auf den Strahler ließ sich die Elektronenemission ganz unterdrücken und die charakteristische Sekundärstrahlung allein messen. Durch Differenzbildung erhält man dann die Elektronenemission.

Die Ergebnisse sind in den Fig. 11 bis 13 wiedergegeben. Als Abszisse sind die reziproken Werte der Wellenlängen aufgetragen, als Ordinate die Ionisationen in Prozenten des Kammerwertes. Fig. 11 zeigt die von Ta (73) und W (74) ausgehende charakteristische Strahlung. Die Meßwerte sind auf etwa $\pm 2\%$ genau. Der Sprung an der K-Absorptionsbandkante tritt deutlich in Erscheinung. Um zur Messung der charakteristischen Strahlung die Elektronenemission zu unterdrücken, werden bei kurzwelligen Erregerstrahlungen 0,32, bei langwelligen 0,16 mm Cellophan vor die Ta- bzw. W-Platten gelegt. Für die kurzwellige K-Strahlung dieser Elemente ist die Schwächung im Cellophan so gering, daß sie vernachlässigt werden darf. Für die L-Strahlung wurde die Schwächung durch besondere Versuche mit der K-Strahlung von Zn ermittelt. Es entsprachen 0,16 mm Cellophan etwa 13% und 0,32 mm Cellophan etwa 25% Schwächung. Weshalb die charakteristische Strahlung der L-Serie bei $1/\lambda = 1$ nicht einen maximalen Wert zeigt, muß der Prüfung durch spätere Versuche vorbehalten bleiben. Deutlich kommt aber der monotone Abfall der charakteristischen K-Strahlung mit steigender Frequenz zum Ausdruck.

Die Dicke der Ta- und W-Bleche betrug etwa 0,2 mm. Nach Untersuchungen, die von anderer Seite auf Veranlassung des Verfassers an Au ausgeführt wurden, und über die demnächst berichtet werden soll, ist zu schließen, daß eine weitere Erhöhung der Metalldicke keinen nennenswerten Gewinn an charakteristischer Strahlung mehr gebracht haben würde.

Die für die Elektronenemission von Ta und W erhaltenen Ergebnisse zeigen die ausgezogenen Kurven der Fig. 12. Die der charakteristischen Strahlung entsprechende Ionisation ist hier bereits in Abzug gebracht. Mit großer Deutlichkeit tritt der Sprung der Elektronenemission bei Überschreiten der K-Absorptionsbandkante hervor. Für höherfrequente Erregerstrahlen muß indessen die beobachtete gesamte Elektronenemission noch in diejenige durch die erregende Primärstrahlung und in diejenige durch die im Ta bzw. W erregte charakteristische Sekundärstrahlung getrennt werden. Wird Ta-Blech mit der charakteristischen Ta-Strahlung ($1/\lambda = 4{,}75$) bestrahlt, so entspricht seine Elektronenemission, wie sich aus der Kurve entnehmen läßt, 220% des Kammerwertes, während die

charakteristische Strahlung des Ta an der Bandkante 14% des Kammerwertes ausmacht. Man hat also von der an der Ta-Bandkante beobachteten Elektronenemission von 436% des Kammerwertes $220\% \cdot 14\% = 31\%$ abzuziehen. Indem man die entsprechende Rechnung für die bei verschiedenen Erregerfrequenzen beobachtete charakteristische Strahlung am Ta und W durchführt, erhält man die gestrichelten Kurvenzüge. Sie geben die Elektronenemission unter Einwirkung der auffallenden Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge wieder, während die Differenz zwischen den Kurven der Elektronenemission durch die im Ta- bzw. W-Metall erregte und in ihm reabsorbierte charakteristische Strahlung entspricht. Hieraus folgt, daß die ausgezogenen Kurven von der Dicke des bestrahlten Ta- bzw. W-Metalls abhängen müssen; denn die Ausbeute an charakteristischer Strahlung steigt mit der Strahlerdicke an. Nach dem oben Ausgeführten zeigen die ausgezogenen Kurven hier etwa den maximal erreichbaren Wert. Mit abnehmender Strahlerdicke nähern sie sich den gestrichelten Kurven. Erst dann, wenn der Strahler dünner wird, als die maximale Reichweite der in ihm ausgelösten Photoelektronen beträgt, wird an Stelle der gestrichelten Kurve eine zu geringe Elektronenemission beobachtet.

Da die Photoelektronen in unmittelbarer Nachbarschaft der Absorptionsbandkante die kinetische Energie Null und damit keine Ionisierungsfähigkeit besitzen, so wäre der ganze Sprung an der Bandkante bis zum gestrichelten Kurvenzug durch Emission von Elektronen zweiter Art („charakteristische Elektronen") zu deuten. Beim Ta springt die Ionisation durch Elektronenemission an der Bandkante um etwa 73%, beim W um etwa 68%.

Um zu zeigen, daß die Beobachtungen auch die plötzliche Elektronenemission bei Überschreiten der L-Bandkanten hervortreten lassen, wurde der langwellige Teil der Fig. 12 noch einmal in vergrößertem Maßstabe in Fig. 13 wiedergegeben. Es hieße dem glatten Verlauf der beobachteten Kurven Zwang antun, wollte man sie ohne Knick durch die für die Zn- und Cu-$K_{\alpha\alpha'}$-Strahlung gemessenen Punkte ziehen.

An der Emission zwischen den L-Bandkanten und der K-Bandkante sind charakteristische L-Elektronen, Streuelektronen und Photoelektronen aus den L-Schalen und weiter außen liegenden Schalen beteiligt; der weitaus größte Anteil an der beobachteten Ionisation dürfte den Photoelektronen zuzuschreiben sein. Die quantitative Seite dieses Problems soll indessen in anderem Zusammenhang behandelt werden.

In Fig. 12 ist für Ta und W je ein mit α' bezeichneter Meßpunkt eingetragen, der in etwa halber Höhe des Sprunges liegt. Beim Ta-Elektronenstrahler wurde er durch das $\alpha\alpha'$-Dublett des Au, beim W-Elektronenstrahler durch das $\alpha\alpha'$-Dublett des Hg erhalten. Da nun aber die Ta-Bandkante gerade zwischen die α- und α'-Linie des Au und die Au-Bandkante

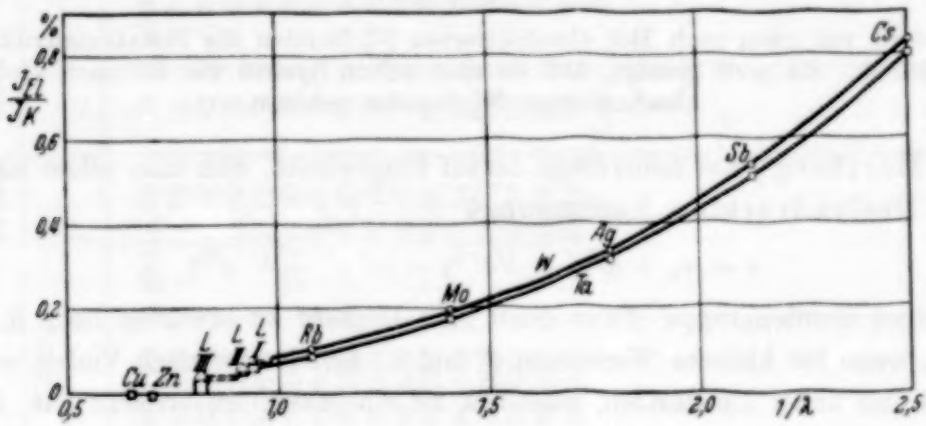


Fig. 13.

zwischen die α- und α'-Linie des Hg fallen, so kann in beiden Fällen nur die α-Linie an der Erzeugung des Sprunges beteiligt sein. Hier zeigt sich vielleicht ein weiterer neuer Weg, um das Intensitätsverhältnis innerhalb des $\alpha\alpha'$-Dubletts zu messen.

Allerherzlichsten Dank schulde ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Überlassung der Stabilivoltanlage. Ebenso herzlich danke ich Herrn Direktor v. Buol für Überlassung der W- und Ta-Bleche.

Über einige „Schwanzbanden" der negativen Stickstoffgruppe.

Von **D. Coster** und **H. H. Brons** in Groningen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Mai 1931.)

Es wird von zwei nach Rot abschattierten N_2^+-Banden die Rotationsstruktur aufgelöst. Es wird gezeigt, daß sie zum selben System wie die nach Violett abschattierten N_2^+-Banden gehören.

Herzberg[1]) hat neuerdings darauf hingewiesen, daß man schon nach der Deslandresschen Kantenformel

$$\nu = \nu_0 + (a'v' - b'v'^2) - (a''v'' - b''v''^2)$$

in einer Bandengruppe $\Delta v = \text{const}$ eine Umkehr zu erwarten hat, d. h. daß, wenn für kleinere Werte von v' und v'' die Gruppe nach Violett verläuft, sie unter Umständen, nachdem sie ein Maximum erreicht hat, für größere Werte von v' und v'' wieder nach Rot gehen kann. Er hat so verschiedene von ihm neu gefundene Banden des N_2^+ gedeutet und das Kantenschema dieses Spektrums sehr erweitert. Inzwischen sind von Jenkins[2]) die CN-Schwanzbanden in analoger Weise als eine Fortsetzung des gewöhnlichen violetten CN-Systems mit höheren Oszillationsquantenzahlen gedeutet. Bekanntlich hat im allgemeinen $(B' - B'')$ dasselbe Vorzeichen wie $(\omega' - \omega'')$, d. h. in einer nach Violett gehenden Bandengruppe $\Delta v = \text{const}$ sind die einzelnen Banden nach Violett abschattiert, und umgekehrt. Wenn nach dem Passieren der Umkehrstelle die Bandengruppe wieder nach Rot geht, kann man also — jedenfalls genügend weit von der Umkehrstelle entfernt — auch nach Rot abschattierte Banden erwarten. In der Tat sind die CN-Schwanzbanden im Gegensatz zu den gewöhnlichen ultravioletten CN-Banden nach Rot abschattiert und es wurde auch von Herzberg die Umkehr der Abschattierung bei einigen N_2^+-Banden beobachtet. Während die gewöhnlichen N_2^+-Banden nach Violett abschattiert sind, sind es einige Banden mit großen Werten für v' und v'' nach Rot. Seine diesbezüglichen Resultate sind aber nur qualitativ; die Rotationsstruktur der betreffenden Banden wurde nicht aufgelöst.

Wir haben versucht, die nach Rot abschattierten N_2^+-Banden mit dem großen Gitter des Instituts aufzunehmen. Als Lichtquelle wurde ein

---

[1]) G. Herzberg, Ann. d. Phys. **86**, 190, 1928.
[2]) F. A. Jenkins, Phys. Rev. **31**, 539, 1928.

Tabelle 1.

10 → 9 3620						10 → 8 3386					
P-Zweig			*R*-Zweig			*P*-Zweig			*R*-Zweig		
K	λ	ν	*K*	λ	ν	*K*	λ	ν	*K*	λ	ν
1	3621,151	27607,69	0	3620,261	27614,47	1	3387,129	29515,09	0	3386,261	29522,65
2	21,544	04,69	1	19,770	18,22	2	87,515	11,72	1	85,933	25,50
3	22,024	01,03	2	19,314	21,70	3	87,986	07,62	2	85,573	28,64
4	22,526	27597,21	3	18,899	24,87	4	88,398	04,02	3	85,297	31,05
5	23,013	93,50	4	18,465	28,18	5	88,849	00,11	4	84,873	34,76
6	23,527	89,58	5	18,089	31,05	6	89,330	29495,92	5	84,558	37,51
7	24,048	85,62	6	17,705	33,98	7	89,847	91,42	6	84,237	40,31
8	24,571	81,64	7	17,319	36,93	8	90,309	87,40	7	83,925	43,03
9	25,118	77,47	8	16,959	39,68	9	90,840	82,78	8	83,674	45,22
10	25,658	73,37	9	16,610	42,35	10	91,359	78,27	9	83,408	47,54
11	26,222	69,08	10	16,265	44,99	11	91,924	73,36	10	83,143	49,86
12	26,789	64,77	11	15,936	47,50	12	92,479	68,54	11	82,876	52,19
13	27,375	60,32	12	15,605	50,03	13	93,025	63,80	12	82,714	53,61
14	27,964	55,84	13	15,301	52,36	14	93,630	58,54	13	82,483	55,63
15	28,573	51,22	14	15,003	54,64	15	94,228	53,36	14	82,274	57,45
16	29,188	46,55	15	14,733	56,70	16	94,830	48,13	15	81,947	60,31
17	29,820	41,75	16	14,455	58,83				Kante	81,34	65,6
18	30,458	36,91	17	14,207	60,73						
19	31,117	31,92	18	13,961	62,61						
20	31,790	26,81	19	13,743	64,28						
21	32,477	21,61	20	13,525	65,95						
22	33,169	16,36	21	13,324	67,49						
23	33,891	10,90	22	13,140	68,89						
24	34,625	05,34	23	—	—						
25	35,360	27499,78	24	12,859	71,05						
26	36,141	93,87	Kante	12,43	74,3						
27	36,939	87,84									
28	37,710	82,02									
29	38,552	75,66									
30	39,390	69,33									

Hohlkathodenrohr verwendet, das mit 0,5 bis 1 kW Energie und einer Spannung von 1 bis 1,5 kV betrieben wurde. Die Hohlkathode wurde mit strömendem Wasser gekühlt. Nur bei diesen verhältnismäßig hohen Energien sind die Banden mit hohen Oszillationen kräftig genug, um mit dem großen Gitter in erster Ordnung photographiert werden zu können. Doch bleibt ihre Intensität auch dann noch weit hinter derjenigen der Banden niedriger Oszillationen zurück. Während z. B. die 0 → 0-Bande in einigen Minuten kräftig auf den Platten zum Vorschein kam, waren für die 10 → 9-Bande etwa 3 Stunden und für die 10 → 8-Bande eine noch etwa viermal größere Zeit erforderlich. Noch schwächer sind die Banden 11 → 8 und 10 → 7[1]). Da überdies für die letzten zwei Banden die Nullinie fast in der Kante liegt und diese Banden teilweise von Bandenlinien der zweiten positiven Gruppe überdeckt sind, war es nicht möglich, die Rotationsstruktur auch dieser Banden zu entwirren. Es sind also nur die Banden 10 → 9 und 10 → 8 ausgemessen worden. Beide Banden verhalten sich ganz

Tabelle 2.
Kombinationsdifferenzen.

$R(K) - P(K) = F'(K+1) - F'(K-1)$

K	$v' = 10$		
	3620	3386	Mittelwert
1	10,53	10,42	10,48
2	17,01	16,92	16,97
3	23,84	23,53	23,68
4	30,97	30,74	30,85
5	37,55	37,40	37,48
6	44,40	44,39	44,40
7	51,31	51,61	51,46
8	58,04	57,82	57,93
9	64,88	64,76	64,82
10	71,62	71,59	71,61
11	78,42	78,83	78,63
12	85,26	85,07	85,16
13	92,04	91,81	91,92
14	98,80	98,91	98,85
15	105,48		
16	112,28		
17	118,98		
18	125,70		
19	132,36		
20	139,14		
21	145,88		
22	152,53		

Tabelle 3.
Kombinationsdifferenzen.

$R(K-1) - P(K+1) = F''(K+1) - F''(K-1)$

K	$v'' = 9$	$v'' = 8$
	3620	3386
1	9,78	10,93
2	17,19	17,88
3	24,49	24,62
4	31,37	30,94
5	38,60	38,84
6	45,43	46,09
7	52,34	52,91
8	59,46	60,25
9	66,31	66,95
10	73,27	74,18
11	80,22	81,32
12	87,17	88,39
13	94,19	95,07
14	100,68	102,27
15	108,09	109,32
16	114,95	
17	121,92	
18	128,81	
19	135,80	
20	142,67	
21	149,59	
22	156,59	
23	163,55	

[1]) Das von Herzberg (l. c.) für die Banden 10 → 9, 10 → 8, 10 → 7, 11 → 8 gegebene Intensitätsverhältnis 10 : 1 : 1 : 1,5 ist also jedenfalls für unsere Erregungsbedingungen zugunsten des 10 → 8-Bandes abzuändern.

normal, etwaige Störungen wurden nicht beobachtet. Da ihre Analyse aber zu einer weiteren Bestätigung der wichtigen von Herzberg gezogenen Schlüsse führte, schien es uns doch der Mühe wert, die Resultate zu publizieren.

Tabelle 1 gibt die Wellenlängen und Frequenzen der gemessenen Linien. Die Linien wurden nach den K-Werten des Endzustandes numeriert.

Tabelle 2 gibt die Differenzen $R(K) - P(K) = F'(K+1) - F'(K-1)$, wo F' sich auf den Anfangszustand bezieht. Die Übereinstimmung für die zwei Banden ist sehr befriedigend.

Tabelle 3 gibt die entsprechenden Differenzen: $R(K-1) - P(K+1) = F''(K+1) - F''(K-1)$ des Endzustandes. Sie wurden benutzt für die Konstantenberechnung der Rotationsenergie.

Daß es sich bei den in der Tabelle 1 zusammengestellten Banden um dieselben Elektronenzustände handelt wie bei den von Fassbender[1]) analysierten Banden, geht aus dem folgenden hervor. Erstens nimmt ihre Intensität in Abhängigkeit von den Erregungsbedingungen gleichzeitig mit der Intensität dieser letzten Banden ab oder zu. Zweitens sind es $\Sigma - \Sigma$-Übergänge vom selben Habitus wie Fassbenders Banden, denn: 1. Es sind nur ein P- und ein R-Zweig anwesend, zwischen denen nur eine Linie fehlt; der Q-Zweig fehlt ganz. 2. Es findet wie dort ein typischer Intensitätswechsel in den einzelnen Banden statt, und zwar sind die Linien mit geraden K-Werten stärker als diejenigen mit ungeradem K.

Tabelle 4 gibt die $B''\left(=\frac{h}{8\pi^2 c I''}\right)$-Werte für den Endzustand.

Tabelle 4.

B''_0	1,92
B''_1	1,90
B''_2	1,88
B''_3	1,86
B''_4	1,77
B''_5	1,74

Die ersten vier Werte sind aus Fassbenders Daten berechnet, die letzten zwei mit Hilfe obiger Tabellen. Wie man sieht, ordnen die letzten sich mit den ersten vorzüglich in eine lineare Formel $B_v = B_0(1 - av)$ mit $a = 0{,}000104$ ein. Als einzige Unsicherheit bleibt zunächst der gemeinschaftliche Anfangszustand, welcher von Herzberg als zugehörig zu $v' = 10$ gedeutet wurde. Aber auch hier kann kaum ein Zweifel übrigbleiben, da die Banden durch ihre Lage sich schon bei oberflächlicher Be-

[1]) M. Fassbender, ZS. f. Phys. **30**, 73, 1924.

trachtung als zugehörig zu den Bandengruppen $\Delta v = 1$ bzw. $\Delta v = 2$ erweisen.

Tabelle 5.

B'_0	2,07[5]
B'_1	2,05
B'_2	2,02[5]
B'_{10}	1,70

Tabelle 5 gibt die B-Werte des Anfangszustandes; die ersten drei Werte wurden wieder aus Fassbenders Daten berechnet. Wie man sieht, genügen diese Werte nicht wie diejenigen des Endzustandes einer linearen

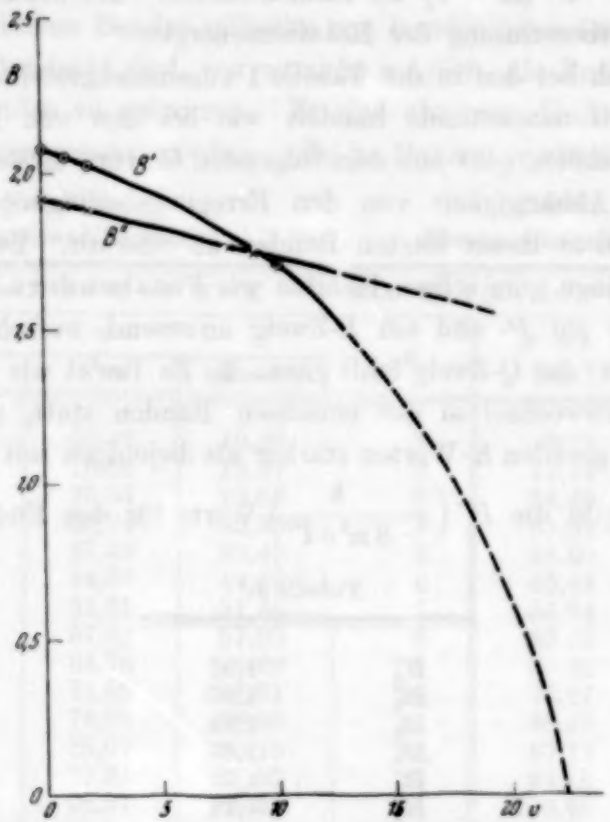


Fig. 1. Die Abhängigkeit von B' (Anfangszustand) und B'' (Endzustand) von der Oszillationsquantenzahl.

Formel. Die Fig. 1 gibt eine graphische Darstellung der B-Werte des Anfangs- und des Endzustandes. Während die letzte Kurve in einem Gebiet bis zu $v'' = 9$ linear verläuft, ist die zweite deutlich gekrümmt. Obzwar die Daten zu unvollständig sind, um diese Kurve weiter zu extrapolieren, kann man doch wohl sagen, daß der B'-Wert wahrscheinlich etwa bei $v' = 22$ durch Null geht. Dies heißt also, daß das Trägheitsmoment etwa

bei diesem Wert für v' unendlich wird oder das Molekül dissoziiert. Ein ähnliches Ergebnis fand Herzberg aus der Extrapolation der Oszillationsfrequenzen des Anfangszustandes.

Für die Nullinien bekamen wir:

$$10 \rightarrow 9 \quad \nu_0 = 27611{,}8,$$
$$10 \rightarrow 8 \quad \nu_0 = 29518{,}7.$$

Für die Nullinien fanden wir als beste, auch Fassbenders Messungen umfassende, Darstellung:

$$\nu_0 = 25565{,}9 + 2395{,}78\,v' - 22{,}825\,v'^2 - 1{,}2519\,v'^3 - (2190{,}76\,v'' - 16{,}113\,v''^2 - 0{,}0457\,v''^3), \quad (1)$$

während Herzberg als Kantenformel gibt:

$$\nu = 25540 + 2392\,v' - 21\,v'^2 - 1{,}5\,v'^3 - (2191\,v'' - 16{,}5\,v''^2). \quad (2)$$

Um innerhalb der Fehlergrenzen mit den gemessenen Werten Übereinstimmung zu erhalten, ist es also notwendig, auch für den Endzustand einen Term dritten Grades mitzunehmen. Die Oszillationsfrequenz als Funktion der Oszillationsquantenzahl verläuft also auch im Endzustand nicht ganz linear. Die Krümmung ist aber äußerst gering. Aus der Formel (1) berechnet man, daß das Molekül im Anfangszustand etwa bei $v' = 20$ dissoziiert. Wenn man aus derselben Formel nach Birge und Sponer die Dissoziationsarbeit des Grundzustandes berechnet, findet man einen von dem ihrigen nur ganz wenig verschiedenen Wert. Die von Herzberg betonte Schwierigkeit, nämlich, daß die Dissoziationsenergie des angeregten N_2^+-Moleküls, vermehrt um die Elektronenenergie, kleiner ausfällt als die Dissoziationsenergie des normalen N_2^+-Moleküls, bleibt also bestehen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Über das Spektrum des Na II.

Von **S. Frisch**, zur Zeit in Groningen.

(Eingegangen am 5. Mai 1931.)

Das in einem Entladungsrohr mit Hohlkathode erzeugte Natriumfunkenspektrum wurde in erster und zweiter Ordnung eines großen Konkavgitters aufgenommen und ausgemessen. Das für das Na II früher angegebene Niveauschema ist erweitert worden.

Das Funkenspektrum des Natriums ist zuerst von Schillinger [1]) und in letzter Zeit von Foote, Meggers und Mohler [2]), Newman [3]) und dem Verfasser [4]) untersucht worden. Das Niveauschema wurde etwa gleichzeitig von Mazumdar [5]), Bowen [6]), Laporte [7]) und dem Verfasser (l. c.) angegeben. Dabei konnten wegen der kleinen Genauigkeit, mit der die Wellenlängen bestimmt waren, außer dem Grundterm $^1S_0$ nur die vier Terme $3s\,^3P_{0,1,2}$, $3s\,^1P_1$ (analog den vier tiefsten s_4-Termen des Ne I) einwandfrei angegeben werden, dagegen die höheren Terme nur teilweise und unsicher. Darum schien es wünschenswert, dies Spektrum noch einmal mit größerer Dispersion zu photographieren.

In vorliegender Arbeit wurde das Funkenspektrum des Na mit dem großen Konkavgitter des Instituts von 6,5 m Krümmungsradius in erster und zweiter Ordnung aufgenommen. Die Dispersion beträgt in erster Ordnung etwa 2,5 Å/mm. Als Lichtquelle wurde das schon früher (l. c.) vom Verfasser beschriebene Entladungsrohr mit Hohlkathode benutzt. Als Material für die Kathode diente Eisen und als Zusatzgas Argon. Die Röhre wurde mit Gleichstrom von 1500 bis 2500 Volt, 100 bis 200 mA betrieben.

---

[1]) R. Schillinger, Wiener Ber. **118**, 11, 1909.
[2]) P. D. Foote, W. F. Meggers u. F. L. Mohler, Astrophys. Journ. **55**, 145, 1922.
[3]) F. H. Newman, Phil. Mag. **3**, 364, 1927; **5**, 150, 1928.
[4]) S. Frisch, Naturwissensch. **15**, 507, 1927; ZS. f. Phys. **49**, 52, 1928; Verhandl. d. Opt. Inst. in Leningrad **5**, Nr. 46, 1929 (russisch).
[5]) K. Mazumdar, Indian Journ. of Phys. **2**, 345, 1928.
[6]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **31**, 967, 1928.
[7]) O. Laporte, Nature **121**, 941, 1928.

Tabelle 1.

Schillinger λ	I	Foote-Meggers-Mohler λ	I	Newman λ	I	Frisch λ	I	ν vac.	ν berechnet	Termkombination
						2315,65	0	43171,1	43171,25	$3s\,^3P_1 - 3p\,^3P_0$
		2318,0	1					43127,4		
				2386,41	1	2387,026	2	41880,34		
				2394,14	1	2394,051	2	41757,46		
				2459,62	1	2459,329	2	40649,19		
				2469,10	0			40488,3		
				2474,92	0	2474,771	1	40395,56		
2493,45	2	2493,36	4	2493,38	6	2493,152	5	40097,79	40097,87	$3s\,^1P_1 - 3p\,^3P_0$
		2497,3	2	2497,31	1	2497,059	2	40035,05		
		2506,40	1	2506,27	1	2506,295	2	39887,52	39887,48	$3p\,^3S_1 - Z_1$
				2510,77	0	2510,331	1	39823,37	39823,44	$3p\,^3S_1 - Z_2$
		2515,50	1	2515,57	1	2515,460	2	39742,21	39742,30	$3p\,^3S_1 - Z_3$
						2530,27	0	39509,6		
		2531,54	3	2531,64	4	2531,548	6	39489,66	39489,84	$3p\,^3S_1 - Z_6$
						2553,586	1	39148,88		
				2563,47	0	2563,329	1	39000,18		
				2578,24	0			38774,5		
		2586,37	1	2586,37	1	2586,312	2	38653,54	38653,55	$3p\,^3S_1 - Z_7$
		2595,0	1			2594,965	1	38524,66	38524,65	$3p\,^3S_1 - Z_8$
2612,27	1	2612,18	5	2612,10	7	2611,815	7	38276,17	38276,17	$3p\,^3S_1 - Z_{11}$
2661,82	1	2661,72	4	2661,65	6	2660,996	7	37568,75	37568,73	$3p\,^3S_1 - Z_{14}$
2672,04	1	2671,94	5	2671,90	6	2671,829	6	37416,41	37416,48	$3p\,^3S_1 - Z_{15}$
		2678,2	3	2678,25	5	2678,086	5	37329,02	37329,06	$3p\,^3S_1 - Z_{16}$
						2799,20	0	35714,0	35713,90	$3p\,^3D_3 - Z_3$
						2808,685	1	35593,39	35593,28	$3p\,^3D_3 - Z_4$
2809,87	3	2809,76	4	2809,73	6	2809,514	5	35582,88	35582,92	$3s\,^3P_2 - 3p\,^3P_1$
		2818,5	1	2818,58	1	2818,271	2	35472,31	35472,26	$3p\,^1D_2 - Z_1$
		2830,0	1	2830,01	1	2829,854	2	35327,17	35327,08	$3p\,^1D_2 - Z_3$
		2839,36	1	2839,40	2	2839,555	4	35206,46	35206,46	$3p\,^1D_2 - Z_4$
		2841,99	6	2841,99	7	2841,721	7	35179,62	35179,71	$3s\,^3P_2 - 3p\,^3D_2$
2856,27	1					2856,55	0	34997,0		
2859,67	2	2859,56	3	2859,64	3	2859,481	5	34961,14	34961,16	$3s\,^3P_2 - 3p\,^3D_1$
		2861,2	1	2861,34	0	2861,011	1	34942,51	34942,46	$3p\,^1P_1 - Z_1$

Schillinger λ	I	Foote-Meggers-Mohler λ	I	Newman λ	I	Frisch λ	I	ν vac.	ν berechnet	Termkombination
2871,00	1	2870,89	3	2871,04	3			34820,4		
2871,50	1	2871,39	3	2871,53	3	2871,270	5	34817,60	34817,63	$3s\,^3P_1 - 3p\,^3P_1$
		2873,0	1	2873,13	0	2872,95	0	34797,2	34797,28	$3p\,^1P_1 - Z_3$
		2881,33	4	2881,38	5	2881,140	6	34698,33	34698,30	$3s\,^3P_1 - 3p\,^1S_0$
2886,57	1	2886,46	3	2886,42	3	2886,250	4	34636,90	34636,92	$3p\,^1P_1 - Z_5$
		2894,15	4	2894,19	4	2893,946	6	34544,79	34544,82	$3p\,^1P_1 - Z_6$
2901,50	1	2901,39	3	2901,36	3	2901,136	4	34459,18	34459,23	$3p\,^3D_3 - Z_9$
2905,27	4	2905,16	6	2905,11	6	2904,914	7	34414,37	34414,42	$3s\,^3P_1 - 3p\,^3D_2$
2917,87	4	2917,76	4	2917,78	6	2917,516	5	34265,73	34265,75	$3s\,^3P_2 - 3p\,^3P_2$
2919,57	1	2919,46	3	2919,34	5	2919,048	5	34247,75	34247,77	$3p\,^3D_3 - Z_{11}$
						2919,845	2	34238,39	34238,33	$3p\,^1D_2 - Z_7$
2921,25	2	2921,14	3	2921,14	4	2920,940	4	34225,56	34225,56	$3s\,^3P_0 - 3p\,^3P_1$
2923,76	1	2923,65	2	2923,67	2	2923,474	3	34195,90	34195,87	$3s\,^3P_1 - 3p\,^3D_1$
2926,67	1							34158,6		
2931,55	1	2931,44	1	2931,62	0	2930,883	1	34109,46	34109,43	$3p\,^1D_2 - Z_8$
2934,53	1	2934,42	1	2934,38	1	2934,065	2	34072,46	34072,41	$3p\,^1D_2 - Z_9$
2938,22	2	2938,11	3	2938,06	3	2937,725	5	34030,02	34030,06	$3p\,^1D_2 - Z_{10}$
2945,94	1	2945,83	2	2945,92	1	2945,695	4	33937,96	33937,97	$3p\,^3D_3 - Z_{12}$
2947,62	1	2947,51	3	2947,56	3	2947,441	5	33917,85	33917,85	$3p\,^3P_2 - Z_1$
2951,64	5	2951,53	8	2951,50	7	2951,231	8	33874,24	33874,24	$3p\,^3D_3 - Z_{13}$?
				2952,83	1	2952,395	3	33860,94	33860,95	$3p\,^1D_2 - Z_{11}$
2960,22	1	2960,10	1	2960,11	1	2960,112	1	33772,67	33772,67	$3p\,^3P_2 - Z_3$
						2965,750	2	33708,50	33708,53	$3p\,^1P_1 - Z_7$
		2971,1	1	2971,17	0	2970,725	1	33652,01	33652,05	$3p\,^3P_2 - Z_4$
						2974,236	2	33612,29	33612,31	$3p\,^3P_2 - Z_5$
2975,32	4	2975,20	5	2975,24	5	2974,991	6	33603,77	33603,80	$3s\,^3P_0 - 3p\,^3D_1$
2977,64	1	2977,52	1	2977,31	0	2977,132	3	33579,60	33579,63	$3p\,^1P_1 - Z_8$
						2979,050	2	33557,99		
2980,04	4	2979,92	7	2979,96	5	2979,662	5	33551,09	33551,15	$3p\,^1D_2 - Z_{12}$
				2981,03	0	2980,622	3	33540,28	33540,33	$3p\,^3D_3 - Z_{14}$
									33500,46	$3s\,^3P_1 - 3p\,^3P_2$
2984,56	4	2984,44	6	2984,45	5	2984,183	7	33500,26	33500,26	$3p\,^1P_1 - Z_{10}$
		3007,71	2	3007,65	2	3007,442	4	33241,19	33241,14	$3s\,^3P_2 - 3p\,^1P_1$
				3009,60	2	3009,138	4	33222,45	33222,44	$3p\,^3D_1 - Z_1$

Schillinger λ	I	Foote-Meggers-Mohler λ	I	Newman λ	I	Frisch λ	I	ν vac.	ν berechnet	Termkombination
3015,93	1	3015,81	3	3015,80	4	3015,400	6	33153,47	33153,51	$3p\,^1D_2 - Z_{14}$
						3017,34	0	33132,2		
3029,82	1	3029,70	3	3029,56	4	3029,068	6	33003,88	33003,89	$3p\,^3D_2 - Z_1$
3037,41	3	3037,29	4	3037,32	4	3037,071	5	32916,92	32916,90	$3p\,^3D_1 - Z_5$
				3045,97	3	3045,593	5	32824,81	32824,80	$3p\,^3D_1 - Z_6$
3050,60	2	3050,48	3	3050,43	0	3050,211	1	32775,11		
3054,09	4	3053,97	4	3053,93	3	3053,664	6	32738,06	32738,09	$3p\,^3D_2 - Z_4$
						3055,346	1	32720,03	32720,01	$3p\,^1S_0 - Z_1$
3056,46	6	3056,34	7	3056,30	5	3056,157	6	32711,35	32711,34	$3p\,^3P_2 - 3p\,^1D_2$
						3058,727	1	32683,87	32683,92	$3p\,^3P_2 - Z_7$
						3060,260	1	32667,49		
3061,87	1	3061,75	1	3061,72	0	3061,333	1	32656,05	32655,97	$3p\,^1S_0 - Z_2$
		3064,8	2	3064,86	1	3064,372	4	32623,66	32623,71	$3p\,^1P_1 - Z_{14}$
						3066,238	1	32603,81		
		3066,74	2	3066,73	1	3066,536	4	32600,64	32600,68	$3p\,^3P_1 - Z_1$
						3070,84	0	32555,0	32555,02	$3p\,^3P_2 - Z_8$
3074,75	4	3074,63	4	3074,56	4	3074,334	6	32517,95	32518,00	$3p\,^3P_2 - Z_9$
									32475,85	$3s\,^3P_1 - 3p\,^1P_1$
3078,63	5	3078,51	5	3078,55	5	3078,315	6	32475,90	32475,65	$3p\,^3P_2 - Z_{10}$
						3078,733	1	32471,49	32471,46	$3p\,^1P_1 - Z_{15}$
3080,70	3	3080,58	2	3080,30	1	3080,250	3	32455,50	32455,50	$3p\,^3P_1 - Z_3$
						3087,047	2	32384,05	32384,04	$3p\,^1P_1 - Z_{16}$
3093,03	10	3092,91	12	3092,98	8	3092,729	10	32324,55	32324,52	$3s\,^3P_2 - 3p\,^3D_3$
		3104,6	2	3104,52	3	3104,396	4	32203,07	32203,04	$3p\,^3P_1 - Z_6$
		3107,6	1	3107,69	0	3107,33	0	32172,7		
						3111,43	0	32140,6		
						3112,87	0	32115,4		
3124,76	2	3124,63	2	3124,64	3	3124,414	3	31996,76	31996,74	$3p\,^3P_2 - Z_{12}$
						3125,208	1	31988,63	31988,51	$3p\,^3D_1 - Z_7$
3129,70	8	3129,57	7	3129,55	7	3129,368	6	31946,10	31946,05	$3s\,^3P_1 - 3p\,^1D_2$
3135,78	4	3135,65	5	3135,69	4	3135,483	5	31883,80	31883,78	$3s\,^3P_0 - 3p\,^1P_1$
3138,24	1	3138,11	1	3137,80	0	3137,852	3	31859,73	31859,61	$3p\,^3D_1 - Z_8$
3146,20	1	3146,07	1	3146,05	0	3145,697	3	31780,28	31780,24	$3p\,^3D_1 - Z_{10}$
3149,61	3	3149,48	5	3149,51	4	3149,267	5	31744,26	31744,25	$3s\,^1P_1 - 3p\,^3P_1$

Schillinger λ	I	Foote-Meggers-Mohler λ	I	Newman λ	I	Frisch λ	I	ν vac.	ν berechnet	Termkombination
						3159,53	0	31641,1	31641,06	$3p\,^3D_2 - Z_8$
						3161,16	0	31624,8	31624,92	$3s\,^1P_1 - 3p\,^1S_0$
						3163,247	1	31603,97	31604,04	$3p\,^3D_2 - Z_9$
3164,24	1	3164,11	7	3164,16	5	3163,731	6	31599,13	31599,10	$3p\,^3P_2 - Z_{14}$
						3167,487	2	31561,66	31561,69	$3p\,^3D_2 - Z_{10}$
3175,51	1	3175,38	1	3175,41	1	3175,088	3	31486,11	31486,08	$3p\,^1S_0 - Z_7$
3179,32	1	3179,19	3	3179,29	2	3179,055	5	31446,82	31446,85	$3p\,^3P_2 - Z_{15}$
3190,07	4	3189,94	7	3190,05	5	3189,783	6	31341,07	31341,04	$3s\,^1P_1 - 3p\,^3D_2$
3212,55	4	3212,42	7	3212,44	5	3212,186	6	31122,49	31122,49	$3s\,^1P_1 - 3p\,^3D_1$
		3216,5	1	3216,60	0	3216,284	2	31082,83	31082,78	$3p\,^3D_2 - Z_{12}$
		3226,1	2	3226,16	2	3225,976	4	30989,45	30989,37	$3p\,^3P_1 - Z_{11}$
		3235,1	3	3235,07	3	3234,926	4	30903,72	30903,69	$3p\,^3D_1 - Z_{14}$
		3251,3	1	3251,22	1	3250,949	3	30751,41	30751,44	$3p\,^3D_1 - Z_{15}$
3258,50	1	3258,36	7	3258,38	5	3257,965	6	30685,18	30685,14	$3p\,^3D_2 - Z_{11}$
		3260,4	1	3260,45	0	3260,218	3	30663,98	30664,02	$3p\,^3D_1 - Z_{16}$
3274,41	1	3274,27	3	3274,36	3	3274,220	5	30532,85	30532,89	$3p\,^3D_2 - Z_{15}$
3285,90	5	3285,76	8	3285,86	7	3285,603	8	30427,08	30427,08	$3s\,^1P_1 - 3p\,^3P_2$
						3301,346	2	30281,98	30281,93	$3p\,^3P_1 - Z_{14}$
		3305,2	2	3305,28	0	3304,950	0	30248,96	30249,01	$3p\,^1S_0 - Z_{15}$
		3318,2	3	3318,14	3	3318,032	4	30129,71	30129,68	$3p\,^3P_1 - Z_{15}$
		3320,7	1	3320,70	0			30105,5		
		3327,9	3	3327,81	3	3327,685	4	30042,31	30042,26	$3p\,^3P_1 - Z_{16}$
		3400,2	1			3400,110	2	29402,42	29402,47	$3s\,^1P_1 - 3p\,^1P_1$
3462,73	1	3462,58	2	3462,68	1	3462,494	3	28872,67	28872,67	$3s\,^1P_1 - 3p\,^1D_2$
3533,23	8	3533,08	12	3533,03	10	3533,043	10	28296,16	28296,12	$3s\,^3P_2 - 3p\,^3S_1$
3631,46	5	3631,31	5	3631,37		3631,266	8	27530,75	27530,83	$3s\,^3P_1 - 3p\,^3S_1$
		3634,3	1	3634,30	0			27508,0		
3711,30	3	3711,15	4	3711,2	3	3711,074	6	26938,76	26938,76	$3s\,^3P_0 - 3p\,^3S_1$
		3745,6	1	3745,6	0			26690		
		3881,0	1	3881,1	0			25759		
						4087,60	0	24457,3	24457,45	$3s\,^1P_1 - 3p\,^3S_1$
		4124,0	2	4123,9	0	4123,069	3	24246,97	24246,91	$3p\,^3P_0 - Z_1$
						4344,16	0	23013,0	23013,13	$3p\,^3P_0 - Z_7$
				4447,0	0	4447,14	0	22480,0		
				4455,0	0	4454,93	0	22440,8		

Die Expositionen dauerten vier bis acht Stunden und die Linien wurden gegen Eisennormalen gemessen. Wie in einer gemeinsamen Notiz[1]) von A. Ferchmin und dem Verfasser mitgeteilt wurde, zeigen die Linien des Na II Hyperfeinstruktur. Diese konnte hier jedoch nicht aufgelöst werden, so daß die gemessenen Wellenlängen sich auf den Schwerpunkt aller Hyperfeinkomponenten beziehen. Um einige ganz schwache Linien zu bekommen, wurden noch Aufnahmen mit einem lichtstarken großen Quarzspektrographen (Hilger E_1) gemacht. Die Intensität dieser nur mit Quarzspektrograph beobachteten Linien ist mit „0" bezeichnet. Die Wellenlängen und die auf das Vakuum reduzierten Schwingungszahlen sind in Tabelle 1 angegeben. Man ersieht daraus, daß die von Schillinger, Foote und Meggers und Newman angegebenen Wellenlängen nur bis auf 0,5 Å genau sind.

Das theoretische Termschema des Funkenspektrums von Na, das dem Bogenspektrum der Edelgase ähnlich ist, sieht bekanntlich folgendermaßen aus:

Tabelle 2.

Elektronenkonfiguration							Terme	
$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$		
2	2	6					$^1S_0$	
2	2	5	1				$^3P_0$ $^3P_1$	$^1P_1$ $^3P_2$
2	2	5		1			$^3P_0$ $^3P_1$ $^3D_1$ $^3D_2$	$^1S_0$ $^3P_2$ $^1P_1$ $^1D_2$ $^3D_2$ $^3S_1$
2	2	5			1		$^3D_1$ $^3D_2$ $^3F_2$ $^3F_3$	$^1P_1$ $^1D_2$ $^1F_3$ $^3P_0$ $^3P_1$ $^3P_2$ $^3D_3$ $^3F_4$
2	2	5				1	$^2P_0$ $^3P_1$	
Seriengrenze:							$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$

Dabei ist zu beachten, daß hier nicht die Russell-Saundersschen Kopplungsverhältnisse vorliegen, so daß die Terme nicht als echte Singulett-Tripletterme angesehen werden dürfen. Tabelle 3 zeigt, daß eine Gruppe von 10 Termen ($3p\,^1S$, $3p\,^3S$, $3p\,^1P$, $3p\,^3P$, $3p\,^1D$, $3p\,^3D$), die mit vier tieferen ($3s\,^1P$, $3s\,^3P$) und einer Gruppe von 16 höheren Termen kombinieren, eindeutig festgestellt werden kann.

Schreibt man im Einklang mit Bowen (l. c.) dem Term $3s\,^3P_2$ den Wert 16000,00 cm^{-1} zu, so bekommt man für die anderen Terme die Werte, die in den Tabellen 4 und 5 angegeben sind. Weiter läßt sich aus dem

[1]) A. Ferchmin u. S. Frisch, Naturwissensch. **18**, 866, 1930.

Tabelle 3.

Terme	J	$3p\ {}^3P_0\ (p_1)$	$3p\ {}^3P_1\ (p_2)$	$3p\ {}^1S_0\ (p_3)$	$3p\ {}^3D_2\ (p_4)$	$3p\ {}^3D_1\ (p_5)$
$3s\ {}^1P_1$ (s_2)	1	40 097,79 λ 2493,152 (5)	31 744,26 λ 3149,267 (5)	31 624,8 λ 3161,16 (0)	31 341,07 λ 3189,783 (6)	31 122,49 λ 3212,186 (6)
$3s\ {}^3P_0$ (s_3)	0		34 225,56 λ 2920,940 (4)			33 603,77 λ 2974,991 (6)
$3s\ {}^3P_1$ (s_4)	1	43 171,1 λ 2315,65 (0)	34 817,60 λ 2871,270 (5)	34 698,33 λ 2881,140 (6)	34 414,37 λ 2904,914 (7)	34 195,90 λ 2923,474 (3)
$3s\ {}^3P_2$ (s_5)	2		35 582,88 λ 2809,514 (5)		35 179,62 λ 2841,721 (7)	34 961,14 λ 2859,481 (5)
Z_1	1	24 246,91 λ 4123,069 (3)	32 600,64 λ 3066,536 (4)	32 720,03 λ 3055,346 (1)	33 003,88 λ 3029,068 (6)	33 222,45 λ 3009,138 (4)
Z_2	1			32 656,05 λ 3061,333 (1)		
Z_3	2		32 455,50 λ 3080,250 (3)			
Z_4	3				32 738,06 λ 3053,664 (6)	
Z_5	2?					32 916,92 λ 3037,071 (5)
Z_6	0		32 203,07 λ 3104,396 (4)			32 824,81 λ 3045,593 (5)
Z_7	1	23 013,0 λ 4344,16 (0)		31 486,11 λ 3175,088 (3)		31 988,63 λ 3125,208 (1)
Z_8	2?				31 641,1 λ 3159,53 (0)	31 859,73 λ 3137,852 (3)
Z_9	3				31 603,97 λ 3163,247 (1)	
Z_{10}	1?				31 561,66 λ 3167,487 (2)	31 780,28 λ 3145,697 (3)
Z_{11}	2		30 989,45 λ 3225,976 (4)			
Z_{12}	3				31 082,83 λ 3216,284 (2)	
Z_{13}?	4					
Z_{14}	2		30 281,98 λ 3301,346 (2)		30 685,18 λ 3257,965 (6)	30 903,72 λ 3234,926 (4)
Z_{15}	1		30 129,71 λ 3318,032 (4)	30 248,96 λ 3304,950 (3)	30 532,85 λ 3274,220 (5)	30 751,41 λ 3250,949 (3)
Z_{16}	0		30 042,31 λ 3327,685 (4)			30 663,98 λ 3260,218 (3)
Δp_i		8353,62	119,33	283,88	218,55	695,41

$3p\ {}^3P_2$ (p_6)	$3p\ {}^1P_1$ (p_7)	$3p\ {}^1D_2$ (p_8)	$3p\ {}^3D_3$ (p_9)	$3p\ {}^3S_1$ (p_{10})	Δs_i
30 427,08 λ 3285,603 (8)	29 402,42 λ 3400,110 (2)	28 872,67 λ 3462,494 (3)		24 457,3 λ 4087,60 (0)	2481,31
	31 883,80 λ 3135,483 (5)			26 938,75 λ 3711,074 (6)	592,07
33 500,26 λ 2984,183 (?)	32 475,90 λ 3078,315 (?)	31 946,10 λ 3129,368 (6)		27 530,75 λ 3631,266 (8)	765,29
34 265,73 λ 2917,516 (5)	33 241,19 λ 3007,442 (4)	32 711,35 λ 3056,157 (6)	32 324,55 λ 3092,729 (10)	28 296,16 λ 3533,043 (10)	
33 917,85 λ 2947.441 (5)	34 942,51 λ 2861,011 (1)	35 472,31 λ 2818,271 (2)		39 887,52 λ 2506,295 (2)	ΔZ_i
				39 823,37 λ 2510,331 (1)	64,11 81,07
33 772,67 λ 2960,112 (1)	34 797,2 λ 2872,95 (0)	35 327,17 λ 2829,854 (2)	35 714,0 λ 2799,20 (0)	39 742,21 λ 2515,460 (2)	120,62
33 652,01 λ 2970,725 (1)		35 206,46 λ 2839,555 (4)	35 593,39 λ 2808,685 (1)		39,74
33 612,29 λ 2974,236 (2)	34 636,90 λ 2886,250 (4)				92,10
	34 544,79 λ 2893.946 (6)			39 489,66 λ 2531,548 (6)	836,29
32 683,87 λ 3058,727 (1)	33 708,50 λ 2965,750 (2)	34 238,39 λ 2919,845 (2)		38 653,54 λ 2586,312 (2)	128,90
32 555,0 λ 3070,84 (0)	33 579,60 λ 2977,132 (3)	34 109,46 λ 2930,883 (1)		38 524,66 λ 2594,965 (1)	37,02
32 517,95 λ 3074,334 (6)		34 072,46 λ 2934,065 (2)	34 459,18 λ 2901,136 (4)		42,35
32 475,90 λ 3078,315 (?)	33 500,26 λ 2984,183 (?)	34 030,02 λ 2937,725 (5)			169,11
		33 860,94 λ 2952,395 (3)	34 247,75 λ 2919,048 (5)	38 276,17 λ 2611,815 (7)	309,80
31 996,76 λ 3124,414 (3)		33 551,09 λ 2979,662 (6)	33 937,96 λ 2945,695 (4)		63,73
			33 874,24 ? λ 2951,231 (8)		333,91
31 599,13 λ 3163,731 (6)	32 623,66 λ 3064,372 (4)	33 153,47 λ 3015,400 (6)	33 540,28 λ 2980,622 (3)	37 568,75 λ 2660,996 (7)	152,25
31 446,82 λ 3179,055 (5)	32 471,49 λ 3078,733 (1)			37 416,41 λ 2671,829 (6)	87,42
	32 384,05 λ 3087,047 (2)			37 329,02 λ 2618,086 (5)	
695,41	1024,61	529,80	386,82	4028,40	

von Millikan und Bowen[1]) im extremen Ultraviolett beobachteten Resonanzdublett des Na II

$$\lambda\ 372{,}04;\quad \nu\ 268\,788\ \mathrm{cm}^{-1}\quad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,{}^1S_0 - 3s\,{}^1P_1,$$
$$\lambda\ 375{,}34;\quad \nu\ 26\,5617\ \mathrm{cm}^{-1}\quad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,{}^1S_0 - 3s\,{}^3P_1$$

der Grundterm

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,{}^1S_0 = 380950\ \mathrm{cm}^{-1}$$

berechnen, was einer Ionisationsspannung von 47,0 Volt entspricht.

Tabelle 4.

Na II				Ne I				
Terme		Termwerte	Δ	Terme		J	Termwerte	Δ
$P_{1/2}$	$3s\,{}^3P_0$	114 642,64	592,07	$P_{1/2}$	s_3	0	39 110,81	359,35
	$3s\,{}^3P_1$	115 234,71			s_4	1	39 470,16	
$P_{3/2}$	$3s\,{}^1P_1$	112 161,33	3838,67	$P_{3/2}$	s_2	1	38 040,73	1846,88
	$3s\,{}^3P_2$	116 000,00			s_5	2	39 887,61	
$P_{1/2}$	$3p\,{}^3P_0$	72 063,46	8353,62	$P_{1/2}$	p_1	0	20 958,72	1932,28
	$3p\,{}^3P_1$	80 417,08	403,21		p_2	1	22 891,00	179,94
	$3p\,{}^3D_2$	80 820,29	218,55		p_4	2	23 070,94	58,92
	$3p\,{}^3D_1$	81 038,84			p_5	1	23 157,34	
$P_{3/2}$	$3p\,{}^1S_0$	80 536,41	1197,84	$P_{3/2}$	p_3	0	23 012,02	601,57
	$3p\,{}^3P_2$	81 734,25	1024,61		p_6	2	23 613,59	194,26
	$3p\,{}^1P_1$	82 758,86	529,80		p_7	1	23 807,85	297,38
	$3p\,{}^1D_2$	83 288,66	386,82		p_8	2	24 105,23	167,18
	$3p\,{}^3D_3$	83 675,48	4028,40		p_9	3	24 272,41	1399,24
	$3p\,{}^3S_1$	87 703,88			p_{10}	1	25 671,65	

Tabelle 5.

Terme	J	Termwerte	Terme	J	Termwerte
Z_1	1	47 816,40	Z_9	3	49 216,25
Z_2	1	47 880,51	Z_{10}	1?	49 258,60
Z_3	2	47 961,58	Z_{11}	2	49 427,71
Z_4	3	48 082,20	Z_{12}	3	49 737,51
Z_5	2?	48 121,94	Z_{13}?	4	49 801,24?
Z_6	0	48 214,04	Z_{14}	2	50 135,15
Z_7	1	49 050,33	Z_{15}	1	50 287,40
Z_8	2?	49 179,23	Z_{16}	0	50 374,82

Tabelle 4 zeigt, daß die Terme $3s\,{}^1P$, $3s\,{}^3P$ uns $3p\,{}^1S$, $3p\,{}^3S$, $3p\,{}^1P$, $3p\,{}^3P$, $3p\,{}^1D$, $3p\,{}^3D$ den s_i- und p_i-Termen des Neons (in Paschens Bezeichnung) ganz analog sind. Was die Z_i-Terme betrifft, so können nicht

[1]) R. A. Millikan u. I. S. Bowen, Phys. Rev. **23**, 1, 1924; auch I. S. Bowen, l. c.

für alle derselben die J-Werte eindeutig bestimmt werden, was ihre Identifikation mit den höheren Termen des Neons erschwert. Eine mögliche Identifikation ist in Tabelle 6 angegeben. Ist diese richtig, so sind die Terme Z_1, Z_6, Z_7, Z_{14} als bzw. $4s\,^1P_1$, $4s\,^3P_0$, $4s\,^3P_1$, $4s\,^3P_2$ anzusehen.

Tabelle 6.

J	0	1	2	3	4
Ne I	$d_6\ s_3$	$s_1^1\ d_2\ d_5\ s_4\ s_2$	$s_1^{11}\ s_1^{111}\ d_1^1\ d_3\ s_5$	$s_1^{111}\ d_1^1\ d_4$	d_4^1
Na II	$Z_{16}\ Z_6$	$Z_2\ Z_{10}\ Z_{15}\ Z_7\ Z_1$	$Z_5\ \ Z_3\ \ Z_8\ Z_{11}\ Z_{14}$	$Z_4\ \ Z_9\ \ Z_{12}$	Z_{13}

Ich möchte auch an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Professor Coster meinen besten Dank auszusprechen für die Gelegenheit, die er mir gegeben hat, in seinem Institut zu arbeiten; ferner Herrn Dr. Kronig für seine wertvolle Hilfe bei der theoretischen Diskussion der Resultate und endlich Herrn cand. phys. Takens für seine Mitarbeit bei der Ausführung der Messungen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Intensität und natürliche Breite von Spektrallinien.

Von **E. F. M. van der Held** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1931.)

Es wird eine allgemeine Lösung von einem in der Absorptionstheorie auftretenden Integral gegeben. Es kommt heraus, daß in den meisten Fällen dies Integral dargestellt werden kann durch einen nur von der Dopplerverbreiterung abhängigen und durch einen von der Dämpfung linear abhängigen Teil. Auch die Gesamtabsorption wurde mittels graphischer Integration für die praktisch vorkommenden Fälle bestimmt.

In einem Artikel über obigen Gegenstand hat Schütz[1]) die durch Ladenburg und Reiche[2]) gegebene Theorie über die Lichtabsorption in Gasen insofern erweitert, daß er auch die durch Ladenburg und Reiche vernachlässigte Dopplerverbreiterung berücksichtigte. Bei seinen Berechnungen kam heraus, daß für sehr starke und sehr schwache Absorption die alte Theorie gültig bleibt, aber daß im Übergangsgebiet die Absorption so viel größer ist, daß hier die Gesamtabsorption praktisch unabhängig von der Zahl der an der Absorption beteiligten Atome (in der Folge kurz Lichtatome genannt) ist.

Schütz hat für einen Sonderfall (Cäsiumdublett) die Gesamtabsorption in Abhängigkeit von der Zahl der Lichtatome durchgerechnet.

Nun war der Verfasser beschäftigt mit der Bestimmung der Zahl der Lichtatome in einer schwach leuchtenden Natriumflamme durch direkten Vergleich mit der Absorption durch Natriumdampf in einem evakuierten Rohre. Er stellte fest, daß seine Absorptionsmessungen (fast gleiche Intensität der beiden *D*-Linien) durch die Erscheinungen im Übergangsgebiet erklärt werden konnten.

Da mehrere Forscher im physikalischen Laboratorium zu Utrecht mit ähnlichen Versuchen und Problemen beschäftigt waren, lag es nahe, das

---

[1]) Wilhelm Schütz, Intensität und natürliche Breite des blauen Cäsiumdubletts. I. ZS. f. Phys. **64**, 682, 1930.

[2]) R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913.

durch Schütz gebrauchte Voigtsche Integral für den Absorptionskoeffizienten

$$n\varkappa = \frac{2\sqrt{\pi}\, e^2\, \mathfrak{N}}{\omega_0\, b\, m\, n_0} \int_0^\infty y e^{-y^2} \operatorname{arc\,tg} \frac{b\omega' y}{\mu^2 + \left(\frac{\omega'}{2}\right)^2 - b^2 y^2}\, dy$$

so allgemein wie möglich zu integrieren. Hierin bedeuten: $n\varkappa$ den Absorptionskoeffizient, e und m Ladung und Masse des Elektrons, $\mathfrak{N}$ die Zahl der Lichtatome, ω_0 die Eigenfrequenz, b die halbe Dopplerverbreiterung $\left(\frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{2\,k\,T}{M}}\right)$, ω' die gesamte Dämpfung, μ den Unterschied zwischen der betrachteten Frequenz und der Eigenfrequenz der Linie.

Mit Vernachlässigung des konstanten Faktors vor dem Integralzeichen und durch Einführung der Größen $a = \omega'/b$ und $v = \mu/b$ kann das Integral auch geschrieben werden:

$$J = \int_0^\infty y e^{-y^2} \operatorname{arc\,tg} \frac{a y}{v^2 + \frac{a^2}{4} - y^2}\, dy. \qquad \text{(I)}$$

Durch partielle Integration findet man, daß auch

$$J = \frac{a}{2} \int_0^\infty e^{-y^2} \frac{v^2 + \frac{a^2}{4} + y^2}{\left|\left(v^2 + \frac{a^2}{4}\right) - y^2\right|^2 + a^2 y^2}\, dy \qquad \text{(II)}$$

ist. Differenziert man sodann (I) partiell nach v und nach a und kombiniert beide Quotienten auf passende Weise mit (II), so findet man:

$$(4v^2 + a^2) J + 2v \frac{\partial J}{\partial v} - 2a \frac{\partial J}{\partial a} = 2a \int_0^\infty e^{-y^2} dy = a\sqrt{\pi}.$$

Der homogene Teil der Differentialgleichung ergibt die Lösung

$$J_1 = A e^{-v^2 + \frac{a^2}{4}} \quad \text{(Dopplerform der Linie)}.$$

Für $a \to 0$ geht das ursprüngliche Integral über in

$$J = \int_v^\infty y e^{-y^2} \pi\, dy = \frac{\pi}{2} e^{-v^2},$$

da für $a \to 0$ und $y^2 < v^2 + \frac{a^2}{4}$

$$\operatorname{arc\,tg} \frac{a\,y}{v^2 + \frac{a^2}{4} - y^2} = 0$$

und für $y^2 > v^2 + a^2/4$

$$\operatorname{arc\,tg} \frac{a\,y}{v^2 + \frac{a^2}{4} - y^2} = \pi$$

ist. Nun ist in diesem Falle $J = J_1$, also $A = \pi/2$.

Wir haben jetzt noch die durch das Glied $a\sqrt{\pi}$ bestimmte Korrektionsfunktion zu suchen.

Fall I. $a \leqq 0{,}1$ (die große Mehrzahl der Fälle). Betrachten wir zuerst die Fälle, daß $v \geqq {}^1/_2$ ist, so darf man in der Differentialgleichung a^2 gegen $4\,v^2$ vernachlässigen, also ist

$$4\,v^2 J + 2\,v \frac{\partial J}{\partial v} - 2\,a \frac{\partial J}{\partial a} = a\sqrt{\pi}.$$

Setzt man

$$J = -\frac{a\sqrt{\pi}}{2} F(v^2),$$

so ist

$$2\,v^2 F' + (2\,v^2 - 1)\,F + 1 = 0. \qquad \text{(III)}$$

Dieser Gleichung genügt die Reihe:

$$F = 1 - \frac{2\,v^2}{1} + \frac{4\,v^4}{1 \cdot 3} - \frac{8\,v^6}{1 \cdot 3 \cdot 5} + \cdots \quad \text{und} \quad J_2 = -\frac{a\sqrt{\pi}}{2} F. \qquad \text{(IV)}$$

[Man erkennt hierin ein Integral von einem Grenzfall der hypergeometrischen Reihe. Differenziert man (III) nochmals nach v^2, so bekommt man:

$$v^2 F'' + (v^2 + \tfrac{1}{2})\,F' + F = 0,$$

wovon die Lösung ist:

$$\lim_{h \to 0} F\left(\frac{1}{h},\ 1,\ \tfrac{1}{2},\ -h v^2\right)\Big].$$

Außerdem kann das Integral für $v = 0$ berechnet werden. J muß dann der Gleichung genügen:

$$a J - 2 \frac{d J}{d a} = \sqrt{\pi}.$$

Eine analoge Beweisführung gibt das Resultat:

$$J_2 = -\frac{a\sqrt{\pi}}{2}\left(1 + \frac{a^2}{2 \cdot 3} + \frac{a^4}{2^2 \cdot 3 \cdot 5} + \frac{a^6}{2^3 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7} + \cdots\right)$$

$$= -\frac{a\sqrt{\pi}}{2} \lim_{h \to 0} F\left(\frac{1}{h},\ 1,\ \tfrac{3}{2},\ \frac{h a^2}{4}\right).$$

Ist $a \leqq 0{,}1$, so darf man die Glieder mit a^2 usw. vernachlässigen (Fehler $< 0{,}2\%$) und findet dasselbe Resultat, wie mit der für $v^2 < {}^1/_2$ nicht bewiesenen Formel (IV). Für $a \leqq 0{,}1$ gilt also die Formel:

$$J = \frac{\pi}{2} e^{-v^2} - \frac{a\sqrt{\pi}}{2}\left(1 - \frac{2v^2}{1} + \frac{4v^4}{1\cdot 3} - \frac{8v^6}{1\cdot 3\cdot 5} + \cdots\right).$$

In Tabelle 1 und Fig. 1 sind die Werte der Korrektionsfunktion gegeben. Von $v = 0$ bis $v = 2$ kann man die Reihe anwenden, für $v > 2$ führt sie zu umständlichen Berechnungen. Darum wurde eine Näherungsformel für große Werte von v gesucht.

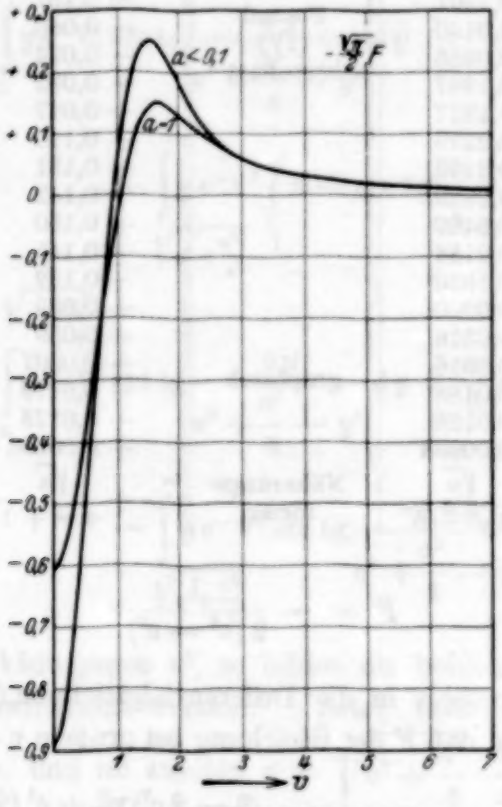


Fig. 1. Die Korrektionsfunktion.

Ist c im ursprünglichen Integral ein Mittelwert von y für das Gebiet, worin der Integrand noch beträchtlich von Null abweichende Werte hat, so kann das Integral für großes v und sehr kleines a geschrieben werden:

$$J = \int_0^\infty y e^{-v^2} \operatorname{arc\,tg} \frac{a\,y}{v^2 + \frac{a^2}{4} - y^2}\, dy = a\int_0^\infty \frac{y^2}{v^2 - c^2} e^{-v^2}\, dy = \frac{a\sqrt{\pi}}{4(v^2 - c^2)},$$

Tabelle 1.

v	$-\frac{\sqrt{\pi}}{2}F$ $a \leqq 0{,}1$		J_2 $a = 1$	$J_1 = \frac{\pi}{2}e^{-v^2}$
0	− 0,8862	nach Formel (IV) berechnet	− 0,603	1,571
0,1	− 0,8686		− 0,595	1,556
0,2	− 0,8172		− 0,564	1,509
0,3	− 0,7359		− 0,519	1,436
0,4	− 0,6273		− 0,457	1,337
0,5	− 0,5100		− 0,388	1,223
0,6	− 0,3815		− 0,312	1,096
0,7	− 0,2528		− 0,234	0,963
0,8	− 0,1301		− 0,157	0,828
0,9	− 0,0140		− 0,086	0,698
1,0	+ 0,0656		− 0,024	0,578
1,1	+ 0,1397		+ 0,032	0,469
1,2	+ 0,1927		+ 0,077	0,372
1,3	+ 0,2276		+ 0,110	0,290
1,4	+ 0,2432		+ 0,131	0,221
1,5	+ 0,2523		+ 0,142	0,166
1,6	+ 0,2480		+ 0,150	0,121
1,8	+ 0,2184		+ 0,145	0,0615
2,0	+ 0,1820		+ 0,132	0,0288
2,5	+ 0,0960	graphisch	+ 0,089	0,00306
3	+ 0,0616		+ 0,059	$0{,}0_3194$
4	+ 0,0316		+ 0,0307	$0{,}0_6235$
5	+ 0,0188		+ 0,0178	$0{,}0_{10}440$
6	+ 0,0128		+ 0,0123	—
7	+ 0,00934		+ 0,00904	—
$v \geqq 7$	$+\frac{\sqrt{\pi}}{4v^2-6}$	Näherungsformel	$+\frac{\sqrt{\pi}}{4v^3+1}$	—

also

$$F = -\frac{1}{2(v^2 - c^2)}.$$

Setzt man dies Ergebnis in die Differentialgleichung (III) ein, so kann man das c so wählen, daß F der Gleichung bei großem v am besten genügt:

$$2v^2F' + (2v^2 - 1)F + 1 = \frac{(3 - 2c^2)v^2 + c^2(2c^2 - 1)}{2(v^2 - c^2)^2}. \qquad \text{(V)}$$

Offenbar ist $c^2 = 1{,}5$ der gesuchte Wert; also für große Werte von v gilt:

$$J = \frac{a\sqrt{\pi}}{2(2v^2 - 3)}.$$

Die rechte Seite von (V) wird dann:

$$\frac{6}{(2v^2 - 3)^2}$$

Da für große Werte von v $F' \ll F$ ist, folgt aus der Differentialgleichung, daß der prozentuale Fehler von J beträgt:

$$-\frac{600}{(2v^2-3)^2},$$

d. h. für $F' \leqq 0{,}005\,F$ und $6/(2v^2-3)^2 < 0{,}005$ ist der Fehler in F kleiner als 1%, das ist der Fall für $v \geqq 7$. Für die Werte von v zwischen 2 und 7 wurde die graphische Integration angewendet. Dazu wurde das ursprüngliche Integral folgendermaßen umgestaltet:

$$J = \int_0^{\sqrt{v^2+\frac{a^2}{4}}} y e^{-y^2} \operatorname{arc\,tg} \frac{a\,y}{v^2+\frac{a^2}{4}-y^2}\,dy + \int_{\sqrt{v^2+\frac{a^2}{4}}}^{\infty} y e^{-y^2}\left(\pi - \operatorname{arc\,tg}\frac{-a\,y}{v^2+\frac{a^2}{4}-y^2}\right)dy$$

$$= \int_0^{\sqrt{v^2+\frac{a^2}{4}}} y e^{-y^2} \operatorname{arc\,tg} \frac{a\,y}{v^2+\frac{a^2}{4}-y^2}\,dy + \frac{\pi}{2} e^{-v^2-\frac{a^2}{4}} - \int_{\sqrt{v^2+\frac{a^2}{4}}}^{\infty} y e^{-y^2} \operatorname{arc\,tg} \frac{-a\,y}{v^2+\frac{a^2}{4}-y^2}\,dy.$$

Ist wieder $a^2/4$ klein gegen v^2, so bilden die beiden Integrale zusammen wieder die Korrektionsfunktion. Setzt man im ersten Integral $y = \sqrt{v^2+\frac{a^2}{4}}\,z$, und im zweiten $y = \sqrt{v^2+\frac{a^2}{4}}\cdot\frac{1}{z}$, so bekommt man:

$$J_2 = \left(v^2+\frac{a^2}{4}\right)\int_0^1 \left(z e^{-\left(v^2+\frac{a^2}{4}\right)z^2} - \frac{1}{z^3}\,e^{-\left(v^2+\frac{a^2}{4}\right)\frac{1}{z^2}}\right) \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{a}{\sqrt{v^2+\frac{a^2}{4}}}\,\frac{z}{1-z^2}\right)dz. \quad \text{(VI)}$$

Oder für $a \ll v$ und $a \leqq 0{,}1$:

$$J_2 = a v \int_0^1 \frac{1}{1-z^2}\left(z^2 e^{-v^2 z^2} - \frac{1}{z^2}\,e^{-\frac{v^2}{z^2}}\right)dz.$$

Dies Integral wurde sodann graphisch integriert.

Fall II. Für große Werte von a ist im ursprünglichen Integral y^2 gegen $a^2/4$ zu vernachlässigen und es bleibt das Argument vom arc tg im Gebiet, wo der Integrand noch nicht vernachlässigbare Werte hat, klein. Die Integration führt dann zu der durch Ladenburg und Reiche für den Absorptionskoeffizienten gegebenen Formel. Als Grenzfall wurden noch die Integrale für $a = 1$ ausgerechnet. Hier konnte nur die Formel (VI) gebraucht werden. Um die wirkliche Absorption zu bekommen, soll man hierbei noch $\frac{\pi}{2} e^{-v^2-\frac{a^2}{4}}$ aufzählen. Die graphische Integration ergab die in der dritten Spalte von Tabelle 1 mitgeteilten und in Fig. 1 ein-

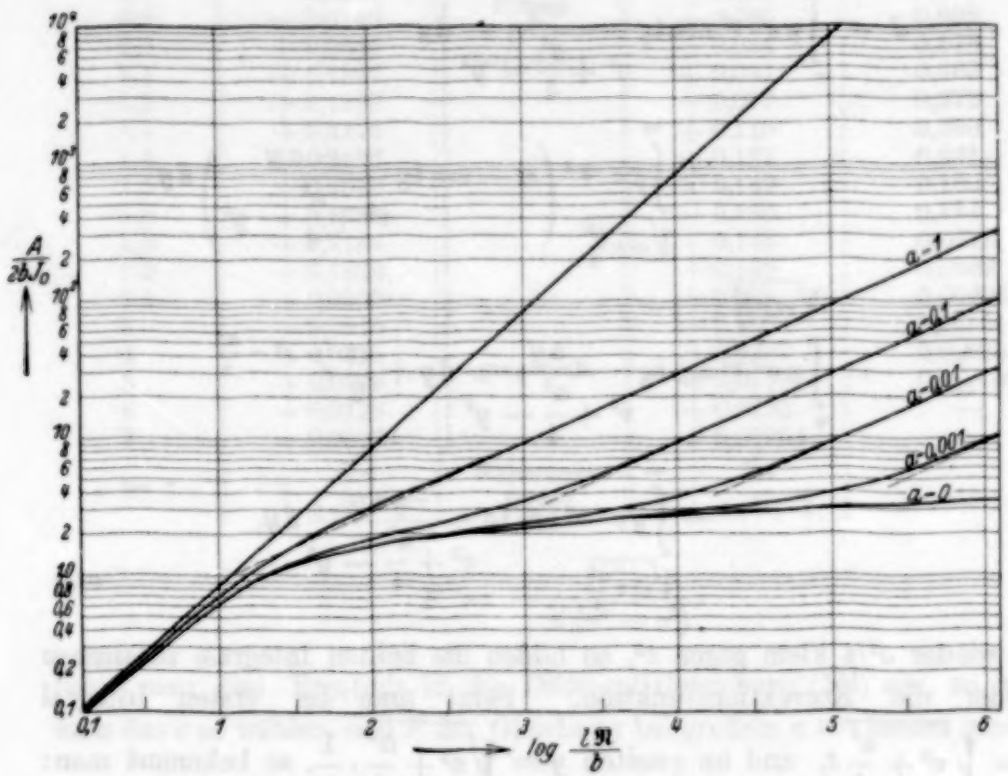


Fig. 2. Die Gesamtabsorption als Funktion von der Zahl der Lichtatome.

getragenen Werte (durch Subtraktion von $J_1 = \frac{\pi}{2} e^{-v^2}$ von J sind die Werte mit denjenigen der zweiten Spalte vergleichbar gemacht).

Die Gesamtabsorption. Bei der Integration des für die Gesamtabsorption geltenden Ausdrucks

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} (J_0 - J_\mu)\, d\mu = J_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 - e^{-\frac{2\omega l}{c} n\varkappa}\right) d\mu$$

wurde wieder $v = \mu/b$ gesetzt.

Tabelle 2.

$\log \frac{l\mathfrak{N}}{b}$	$a = 0$	$a = 0{,}001$	$a = 0{,}01$	$a = 0{,}1$	$a = 1$	Nach Ladenburg und Reiche korrespondierend mit $a = 1$
0,029 — 1	0,008 83	—	—	—	—	—
0,631 — 1	0,034 95	—	—	—	—	—
0,029	0,085 5	—	—	—	—	—
0,631	0,301	—	—	—	—	—
0,827	—	—	—	—	0,4993	0,473
1,029	0,643	—	—	0,651	—	—
1,225	—	—	—	—	1,066	0,970
1,631	1,329	—	—	1,41	—	—
1,827	—	—	—	—	2,572	2,275
2,029	1,66	—	1,67	1,864	—	—
2,225	—	—	—	—	3,959	3,68
3,029	2,26	—	2,400	3,544	—	—
4,029	2,73	2,858	3,762	9,51	—	—
5,029	3,12	4,017	9,59	29,8	—	—
6,029	3,47	9,67	29,8	—	—	—
7,029	3,79	29,8	—	—	—	—

Wegen der Symmetrie kann das Integral also geschrieben werden:

$$\frac{A}{2bJ_0} = \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{2\pi l}{c} n x}\right) dv,$$

$$= \int_0^\infty \left[1 - e^{-\frac{2}{\pi} u \left\{aJ + \frac{\pi}{2} e^{-v^2}\right\}}\right] dv.$$

Hierin ist

$$u = \frac{2\pi^{3/2} e^2}{m n_0 c} \frac{l\mathfrak{N}}{b} = 9{,}354 \cdot 10^{-2} \frac{l\mathfrak{N}}{b}.$$

Dies Integral wurde für $a = 1$, 0,1, 0,01 und 0,001 und für $a = 0$ graphisch integriert (nur für $u < 4$ und $a = 0$ ist das Integral zu berechnen mit der Reihe: $\frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_1^\infty \left(\frac{(-1)^{n+1} u^n}{\sqrt{n} \cdot n!}\right)$.

Die hiermit ermittelten Werte sind in Tabelle 2 und in der Fig. 2 zusammengestellt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn C. Slob für die bei den zahlenmäßigen Berechnungen und bei der graphischen Integration geleistete Hilfe zu danken.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.)

Die Absorptionsintensität für die Linie 2537 Å des gelösten Quecksilberdampfes.

Von **H. Reichardt** in Frankfurt a. M.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Mai 1931.)

Es wird untersucht, ob sich die Absorptionsfähigkeit des Quecksilberatoms für die Linie 2537 Å durch Lösung in Hexan verändert. Es zeigt sich, daß der aus der Gesamtabsorption ermittelte *f*-Wert mit dem für das ungestörte Atom geltenden Wert gut übereinstimmt.

Vor kurzem wurde in dieser Zeitschrift über ein Absorptionsspektrum von gelöstem Quecksilber berichtet[1]). Es bestand aus zwei Streifen zwischen 2500 und 2600 Å und wurde einer Starkeffektaufspaltung der Linie 2537 Å zugeordnet. Es ist nun bekannt, daß die Wirkung elektrischer Felder auf Spektrallinien nicht allein in einer Aufspaltung oder Verschiebung besteht, sondern daß sich dabei auch die Übergangswahrscheinlichkeiten, die für die Intensitäten maßgebend sind, oft um Größenordnungen verändern können.

Es schien von Interesse zu untersuchen, ob sich ein solcher Einfluß bei der Linie 2537 Å feststellen läßt. Hierfür ist das Lösungsspektrum des Quecksilberdampfes besonders geeignet, da hier die in Betracht kommenden Feldstärken sicher extrem hoch sind.

Bei Absorptionsprozessen gibt man als Maß der Absorptionsfähigkeit im allgemeinen die Oszillatorenstärke $f = \frac{\mathfrak{N}}{N}$ an, wobei $\mathfrak{N}$ die Zahl der Resonatoren und N die Zahl der Atome im Kubikzentimeter bedeuten. f ist mit der Gesamtabsorption $\int n k d\nu$ verknüpft nach[2])

$$f = \frac{4\nu m}{Ne^2} \cdot \int n k d\nu. \qquad (1)$$

Dabei ist ν die Frequenz der Linie, m die Masse, e die Ladung des Elektrons und nk der Absorptionsindex definiert durch $J = J_0 \cdot e^{-\frac{4\pi n k l}{\lambda}}$. Aus der Gesamtabsorption der druckverbreiterten Linie 2537 Å fand Füchtbauer[3])

[1]) H. Reichardt u. K. F. Bonhoeffer, ZS. f. Phys. **67**, 780, 1931.
[2]) R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 775, 1914.
[3]) Chr Füchtbauer, G Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

bei Extrapolation auf den Fremdgasdruck Null $f = 1/40$; Kopfermann und Tietze[1]) bestimmten f aus der Linienabsorption zu $1/36$, Ladenburg und Wolfsohn[2]) aus Dispersionsmessungen zu $1/40$.

Auch bei Emissionsprozessen ist durch den f-Wert die Intensität der Linien bestimmt. In der Regel jedoch gibt man hier die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem oberen in den unteren Zustand an oder auch ihren reziproken Wert, die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes. Für den $2\,^3P_1$-Zustand des Quecksilbers ist die Lebensdauer erstmalig von W. Wien[3]) bestimmt worden. Er wandte die direkteste Methode, das Abklingen des Kanalstrahlleuchtens, an und fand $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ sec. Aus der magnetischen Drehung der Polarisationsebene der Resonanzfluoreszenz $2\,^3P_1 \rightarrow 1\,^1S_0$ berechnete Hanle[4]) dieselbe Lebensdauer von 10^{-7} sec. Zwischen der Lebensdauer t und der Oszillatorenstärke f besteht folgende Beziehung[5]):

$$f = \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{m \cdot c^3}{8\pi^2 e^2 \nu^3} \cdot \frac{1}{t}; \qquad (2)$$

g_2 und g_1 sind die Quantengewichte des oberen und unteren Zustandes, c ist die Lichtgeschwindigkeit. Mit $t = 10^{-7}$, $g_2 = 3$, $g_1 = 1$, $c = 3 \cdot 10^{10}$, $e/m = 5{,}3 \cdot 10^{17}$, $m = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$, $\nu = 1{,}18 \cdot 10^{15}$ wird $f = 1/35$. Alle Bestimmungen von f führen also mit guter Übereinstimmung zu demselben Wert.

In unserem Falle wurde die Gesamtabsorption der Lösung von Quecksilber in Hexan bei 63° C gemessen, da hier die Löslichkeit am genauesten bestimmt war. Auf den Aufnahmen, die mit einem großen Quarzspektrographen von Steinheil gemacht wurden (Dispersion bei 2540 Å, 7 Å/mm), wurden die Intensitätsmarken für die Intensitätsschwärzungskurven mit einem Stufenfilter erhalten (verstäubtes Platin auf Quarz, geeicht mit rotierendem Sektor). Es wurden zwei verschiedene neu angesetzte Lösungen untersucht; die Aufnahmen der zweiten Lösung wurden zweimal unter Zugrundelegung zweier verschiedener Stufen des Filters ausgewertet, um einen Anhaltspunkt für die Genauigkeit der Photometrierung zu bekommen. Die Photometerkurven wurden mit einem Mikrophotometer[6]) mit visueller Elektrometerablesung aufgenommen.

---

[1]) H. Kopfermann u. W. Tietze, ZS. f. Phys. **56**, 604, 1929.
[2]) R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ebenda **63**, 616, 1930.
[3]) W. Wien, Ann. d. Phys. **73**, 483, 1924.
[4]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.
[5]) R. Ladenburg, ebenda **4**, 451, 1921.
[6]) Herrn Prof. Meissner sei für die freundliche Überlassung des Photometers und des Stufenfilters auch an dieser Stelle gedankt.

Aus ihnen ließ sich für jede Frequenz das Verhältnis J/J_0 und damit nk bestimmen. So wurden folgende drei Kurven (Fig. 1) für die beiden Lösungen erhalten, in denen nk in Abhängigkeit von ν dargestellt ist. (Kurve 1 für Lösung 1, Kurve 2 und 3 für Lösung 2). Die Auszählung der Flächen ergab für $\int nk\,d\nu$ $4{,}03 \cdot 10^7$; $4{,}48 \cdot 10^7$; $3{,}75 \cdot 10^7$. Die Zahl der im Kubikzentimeter gelösten Atome war nach den Löslichkeitsbestimmungen[1]) $N = 3{,}12 \cdot 10^{16}$. So erhält man nach Gleichung (1) für f bzw. $^1/_{42}$; $^1/_{46}$; $^1/_{39}$. Die Schwankungen dieser f-Werte sind hauptsächlich auf die Photometrierung zurückzuführen, da das Stufenfilter nicht ganz homogen war

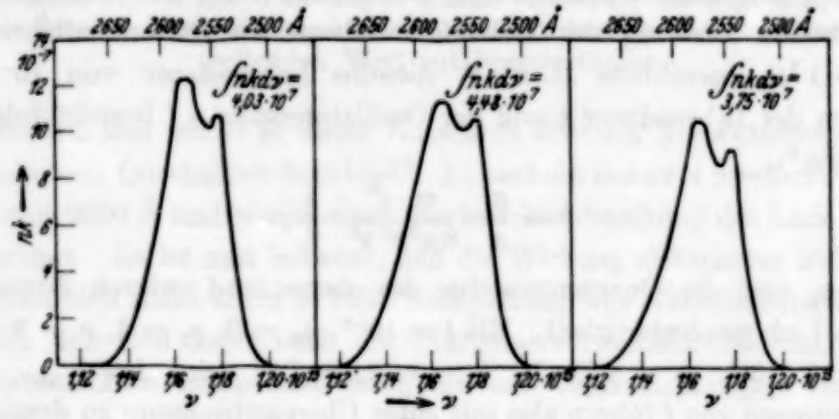


Fig. 1.

und der Spalt sich über eine größere Strecke hin nicht gleichmäßig beleuchten ließ. Zur Abschätzung der Genauigkeit ist noch zu sagen, daß die Differenzen bei den Löslichkeitsbestimmungen etwa 6% betrugen. Da systematische Fehler nicht erkennbar sind, geht aus den Messungen hervor, daß sich die Absorptionsfähigkeit der Linie 2537 Å in elektrischen Feldern, wie sie hier vorliegen, nicht wesentlich ändert.

Die Arbeit wurde mit einem Quarzspektrographen ausgeführt, den die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Herrn Prof. Bonhoeffer zur Verfügung stellte. Es sei auch hier dafür bestens gedankt.

[1]) H. Reichardt u. K. F. Bonhoeffer, l. c.

Über die Magnetonenzahlen ferromagnetischer Stoffe [1]).

Von **A. Wolf** in Leipzig.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1931.)

Es wird gezeigt, wie die Magnetonenzahlen der ferromagnetischen Elemente, insbesondere die von Nickel, durch die Annahme einer Mischung von Zuständen verschiedener Multiplizität, die im Gitter vorkommen sollen, zu erklären sind. Dabei ergibt sich die Möglichkeit einer Berechnung der Magnetonenzahlen oberhalb des Curiepunktes, wenn die Sättigungsmagnetisierung bekannt ist. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Z. B. ergibt sich für Nickel die Magnetonenzahl 7,6 oberhalb des Curiepunktes, während nach Weiss der beobachtete Wert 8 ist.

Einleitung. Die Sättigungsmagnetisierung der ferromagnetischen Elemente Eisen und Nickel wurde von Weiß und Forrer [2]) bei tiefen Temperaturen gemessen und auf den absoluten Nullpunkt extrapoliert. Da sie die Messung bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt haben, bei der die Sättigung nur um einige Promille von der des absoluten Nullpunktes verschieden ist, so ist es ziemlich sicher, daß die extrapolierten Werte sich von den wahren Werten nur um sehr wenig unterscheiden. Bei *Kobalt* sind die Messungen zwar weniger exakt, doch ist auch hier an ihrer Richtigkeit nicht zu zweifeln. Nach Angaben von Weiss [3]) beträgt nun die Sättigungsmagnetisierung von Eisen, Kobalt und Nickel bzw. 11, 9 und 8 Weisssche Magnetonen [4]). Wären nun alle Atome im Gitter in demselben Zustand [5]), so hätten sie auch alle dieselbe Multiplizität, und die Sättigungsmagnetisierung würde dann beim absoluten Nullpunkt ein ganzes Vielfaches des Bohrschen Magnetons, also ungefähr auch ein ganzes Vielfaches von 5 Weissschen Magnetonen sein. Besonders auffallend ist die Abweichung von diesem Verhalten bei Nickel. Die erste

---

[1]) Leipziger Dissertation.

[2]) P. Weiss u. R. Forrer, Ann. d. Phys. **12**, 279, 1929.

[3]) P. Weiss, Solvay Kongress 1930. Alle numerischen Werte — mit Ausnahme der Sättigungsmagnetisierung von Kobalt — sind diesem Bericht entnommen. Die Sättigungsmagnetisierung von Kobalt ist nach Messungen von S. Kaya, Sc. Rep. Tohoku Univ. **17**, 7, 1928 berechnet worden.

[4]) Das Weisssche Magneton wird hier als eine zweckmäßige empirische Einheit eingeführt, da die experimentellen Arbeiten sich meist auf diese Einheit beziehen. Sie beträgt 1125,6 abs. Einh. pro Gramm Atom. Das Bohrsche Magneton ist gleich 4,97 Weisssche Einheiten.

[5]) W. Heisenberg, Sommerfeld-Festschrift.

Frage, die in dieser Arbeit untersucht werden soll, ist, wie solche Werte zustande kommen können. Dazu wird es nötig sein, die Annahme fallen zu lassen, daß sich alle Atome des Gitters im selben Zustand befinden. Das zweite Problem, das behandelt werden soll, ist die Erklärung der Magnetonenzahl der ferromagnetischen Elemente oberhalb des Curiepunktes, die sich bekanntlich[1]) aus der Änderung der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur berechnen läßt. Diese Zahl beträgt nach Weiss für Fe, Co, Ni bzw. 16, 15, 8 Magnetonen. Auch wenn alle Atome im Gitter in demselben Zustand wären, würde, wie wir später nachrechnen, nach der Theorie ein Unterschied in der Magnetonenzahl unterhalb und oberhalb des Curiepunktes vorhanden sein. Das Verhältnis dieser beiden Magnetonenzahlen beträgt nämlich in diesem Falle $\sqrt{\frac{j+1}{j}}$, wo j die Impulsquantenzahl eines Atoms bedeutet. Doch ist das experimentell ermittelte Verhältnis bei Nickel so groß, daß man es durch vernünftige Werte von j nicht erklären kann, solange nur eine Sorte von Atomen im Gitter vorhanden ist.

Im folgenden wird zuerst gezeigt, wie man anschaulich das Vorkommen von Atomen in verschiedenen Zuständen im Gitter erklären kann (§ 1), was nachher durch eine Rechnung bestätigt wird, in der zunächst die Austauschkräfte nicht berücksichtigt werden (§ 2). Dann wird der Einfluß der Austauschkräfte besprochen (§ 3 und 4), und schließlich im letzten Teil der Arbeit werden die experimentellen Ergebnisse im einzelnen vom Standpunkt der Theorie aus diskutiert (§ 5).

§ 1. Modellmäßige Grundlagen. Die Grundlage der folgenden Untersuchung ist die Behauptung, daß schon die elektrostatische Wechselwirkung von Atomen genügt, um zu erklären, daß nicht alle Atome sich im selben Zustand befinden. Dies soll gleich an einem einfachen Beispiel erläutert werden. Es soll ein isoliertes Atom im Grundzustand den „Durchmesser"[2]) d_1

[1]) Oberhalb des Curiepunktes kann die Suszeptibilität pro Gramm Atom durch die Gleichung $\chi = \frac{C}{T - \Theta}$ dargestellt werden, wo T die absolute Temperatur ist und Θ ungefähr gleich der Temperatur des ferromagnetischen Curiepunktes. C ist eine Konstante, die empirisch bestimmt wird. Die Anzahl Weissscher Magnetonen oberhalb des Curiepunktes wird durch die Gleichung

$$n = \frac{\sqrt{3RC}}{1125 \cdot 6}$$

definiert, wo R die Gaskonstante bedeutet.

[2]) Der „Durchmesser" soll etwa dem doppelten Halbwertsradius der Elektronendichte entsprechen.

haben. Ferner soll das Atom angeregte Zustände haben mit einem kleineren Durchmesser d_2. Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie mit den Nachbaratomen wird dann im Grundzustand größer sein als in einem angeregten Zustand mit kleinerem Durchmesser. Je nach der Größe der Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand, können nun die folgenden Fälle vorkommen:

a) Energiedifferenz sehr groß gegen die elektrostatische Wechselwirkung der Nachbarn. Dann werden im energetisch tiefsten Zustand des Gitters offenbar nur Atome im Grundzustand vorkommen.

b) Energiedifferenz sehr klein gegen die Wechselwirkung der Nachbarn. Das Gitter ist aus Atomen im angeregten Zustand aufgebaut.

c) Energiedifferenz von der gleichen Größenordnung wie die elektrostatische Wechselwirkung. Es kann dann vorkommen, daß ein Teil der Atome im angeregten Zustand ist, der andere Teil aber noch im Grundzustand bleibt.

Bei einer linearen Kette z. B. ist es einleuchtend, daß, wenn nur die Wechselwirkung von Nachbarn berücksichtigt wird, sich im Falle c) etwa ein Zustand einstellen kann, bei dem jedes zweite Atom sich im angeregten Zustand befindet. Fig. 1 zeigt schematisch die Verhältnisse für verschiedene Werte von Energiedifferenzen zwischen dem angeregten und dem Grundzustand. [Die Energiedifferenzen entsprechen den oben unter a), b), c) behandelten Fällen.]

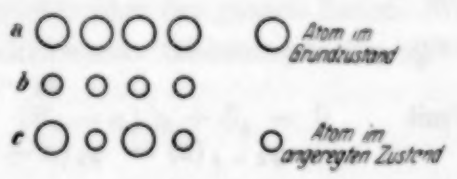


Fig. 1.

Der angeregte Zustand der Atome kann nun eine andere Multiplizität haben als der Grundzustand, und es ist ohne weiteres klar, daß die Sättigungsmagnetisierung pro Atom beim absoluten Nullpunkt nicht ganze Bohrsche Magnetonen zu betragen braucht, wenn der Fall c) realisiert ist. Nach einem solchen Verfahren kann man im Prinzip eine jede Magnetonenzahl zwischen gewissen Grenzen[1]) erklären. Eine Probe für die Richtigkeit der Annahmen erhält man dann aus der Suszeptibilität des Metalls oberhalb des Curiepunktes.

§ 2. Durchrechnung des Modells bei Berücksichtigung der elektrostatischen Kräfte. Während die strenge Berechnung der Magnetonenzahl eines Metalls eine Kenntnis der Lösungen der Schrödingergleichung für

[1]) Diese Grenzen sind durch die höchste und tiefste Multiplizität bestimmt, die bei tieferen Termen des Atoms vorkommt.

das Gitter erfordern würde und somit praktisch nicht durchführbar ist, kann man wenigstens zeigen, daß ein Modell des Gitters, wo die Atome sich in verschiedenen Zuständen befinden, durchaus möglich ist, und formal Bedingungen angeben, unter denen dieses Verhalten auftritt. Selbstverständlich wird für die mathematische Behandlung ein sehr einfaches Modell zugrunde gelegt.

Wir betrachten das folgende Problem. Gegeben sei eine lineare Kette von Atomen (Abstand a). Die normierten Eigenfunktionen von zwei tiefen Termen der isolierten Atome seien φ und χ, die der Energie e_1 und e_2 entsprechen sollen. Ferner sollen die Energiedifferenzen von anderen angeregten Zuständen groß sein gegen die elektrostatische Wechselwirkung der Nachbaratome, so daß sie also in der Rechnung nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Wir nehmen für die Kette das Heitler-Londonsche Modell und vernachlässigen zunächst den Austausch von Elektronen. Die Eigenfunktion der Kette ist also gegeben durch

$$\psi = \prod_k \psi_k,$$

wo

$$\psi_k = a_k \varphi_k + b_k \chi_k$$

mit

$$\varphi_{k+1}(x) = \varphi_k(x+a), \quad \chi_{k+1}(x) = \chi_k(x+a).$$

Wir suchen die Konstanten a_k, b_k so zu bestimmen, daß die Funktion ψ eine möglichst gute Näherung der Lösung der Schrödingerschen Gleichung für die Kette wird, wenn man nur den Einfluß benachbarter Atome aufeinander berücksichtigt. Dies kann erreicht werden durch Einsetzen von ψ in das Variationsproblem. Da aber der Austausch der Elektronen vernachlässigt wird, ist dieses Variationsproblem äquivalent mit der Hartreeschen Methode und die Gleichungen, denen die ψ_k genügen müssen, sind:

$$\nabla^2 \psi_k(x_k) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_k - eV_k) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\psi_k(x_k)\Big[-eV_{k-1} - e^2\int \frac{\psi_{k-1}^2(x_{k-1})d\tau_{k-1}}{r_{k,k-1}}$$

$$- eV_{k+1} - e^2\int \frac{\psi_{k+1}^2(x_{k+1})\,d\tau_{k+1}}{r_{k,k+1}}\Big] = 0. \qquad (1)$$

In diesen Gleichungen bedeutet V_k das Potential des k-ten Ions und x_k ist die Abkürzung für die Koordinaten aller Elektronen, die in der Funktion ψ_k vorkommen. Die Gesamtenergie des Gitters ist gegeben durch

$$E = \sum_k E_k.$$

Wir führen nun die Bezeichnungen ein

$$\int V_{k+1}\,\varphi_k^2(x_k)\,d\tau_k = \int V_{k-1}\,\varphi_k^2(x_k)\,d\tau_k = I_1,$$

$$\int V_{k+1}\,\chi_k^2(x_k)\,d\tau_k = \int V_{k-1}\,\chi_k^2(x_k)\,d\tau_k = I_2,$$

$$\int V_{k+1}\,\varphi_k(x_k)\,\chi_k(x_k)\,d\tau_k = \int V_{k-1}\,\varphi_k(x_k)\,\chi_k(x_k)\,d\tau_k = I_3,$$

$$\int \frac{\varphi_k^2(x_k)\,\varphi_{k+1}^2(x_{k+1})}{r_{k,k+1}}\,d\tau_k\,d\tau_{k+1} = A_1, \quad \int \frac{\chi_k^2(x_k)\,\chi_{k+1}^2(x_{k+1})}{r_{k,k+1}}\,d\tau_k\,d\tau_{k+1} = A_2,$$

$$\int \frac{\varphi_k^2(x_k)\,\chi_{k+1}^2(x_{k+1})}{r_{k,k+1}}\,d\tau_k\,d\tau_{k+1} = \int \frac{\varphi_k^2(x_k)\,\chi_{k-1}^2(x_{k-1})}{r_{k,k-1}}\,d\tau_k\,d\tau_{k-1} = A_3,$$

$$\int \frac{\varphi_k(x_k)\,\chi_k(x_k)\,\varphi_{k+1}(x_{k+1})\,\chi_{k+1}(x_{k+1})}{r_{k,k+1}}\,d\tau_k\,d\tau_{k+1} = A_4,$$

$$\int \frac{\varphi_k^2(x_k)\,\varphi_{k+1}(x_{k+1})\,\chi_{k+1}(x_{k+1})}{r_{k,k+1}}\,d\tau_k\,d\tau_{k+1} = A_5,$$

$$\int \frac{\chi_k^2(x_k)\,\varphi_{k+1}(x_{k+1})\,\chi_{k+1}(x_{k+1})}{r_{k,k+1}}\,d\tau_k\,d\tau_{k+1} = A_6.$$

Wir setzen in die Gleichungen (1) den Ausdruck $\psi_k = a_k\varphi_k + b_k\chi_k$ ein, multiplizieren mit φ_k bzw. χ_k und integrieren über den ganzen Raum. Wir bekommen dann ein System von nichtlinearen Gleichungen für a_k, b_k

$$(E_k - e_1)\,a_k + S_1 = 0 \qquad (E_k - e_2)\,b_k + S_2 = 0 \tag{2}$$

mit

$$\begin{aligned}
S_1 &= a_k[-2I_1 - (a_{k+1}^2 + a_{k-1}^2)A_1 - 2(a_{k+1}b_{k+1} + a_{k-1}b_{k-1})A_5 - (b_{k+1}^2 + b_{k-1}^2)A_2] \\
&\quad + b_k[-2I_3 - (a_{k+1}^2 + a_{k-1}^2)A_5 - 2(a_{k+1}b_{k+1} + a_{k-1}b_{k-1})A_4 - (b_{k+1}^2 + b_{k-1}^2)A_6], \\
S_2 &= a_k[-2I_3 - (a_{k+1}^2 + a_{k-1}^2)A_5 - 2(a_{k+1}b_{k+1} + a_{k-1}b_{k-1})A_4 - (b_{k+1}^2 + b_{k-1}^2)A_6] \\
&\quad + b_k[-2I_2 - (a_{k+1}^2 + a_{k-1}^2)A_2 - 2(a_{k+1}b_{k+1} + a_{k-1}b_{k-1})A_6 - (b_{k+1}^2 + b_{k-1}^2)A_3].
\end{aligned}$$

Diese Gleichungen spezialisieren wir auf den Fall, wo die Funktionen φ und χ einer anderen Multiplizität entsprechen. In diesem Falle sind nämlich die Integrale I_3, A_4, A_5, A_6 gleich Null, da sie Übergängen zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität in einem Atom entsprechen.

Gleichungen (2) reduzieren sich auf diese Weise auf

$$\begin{aligned}
(E_k - e_1)\,a_k + [-2I_1 - (a_{k+1}^2 + a_{k-1}^2)A_1 - (b_{k+1}^2 + b_{k-1}^2)A_2]\,a_k = 0, \\
(E_k - e_2)\,b_k + [-2I_2 - (a_{k+1}^2 + a_{k-1}^2)A_2 - (b_{k+1}^2 + b_{k-1}^2)A_3]\,b_k = 0.
\end{aligned} \tag{3}$$

Da keine besonderen Relationen zwischen $A_1\,A_2\,A_3\,I_1\,I_2$ vorkommen, ist es klar, daß im allgemeinen $a_k\,b_k = 0$, daß also für ein bestimmtes k entweder a_k oder b_k gleich Null ist und ferner, daß wegen $a_k^2 + b_k^2 = 1$ entweder $|a_k| = 1$ oder $|b_k| = 1$ sein muß. Es ergeben sich nun ver-

schiedene Werte von E_k je nach den über die Nachbarn gemachten Voraussetzungen. Die folgenden drei Fälle sind möglich:

1. Zwei Nachbarn im Zustand φ, $a^2_{k+1} = a^2_{k-1} = 1$, $b^2_{k+1} = b^2_{k-1} = 0$.
   a) $E_k = e_1 + 2I_1 + 2A_1$, wenn $a^2_k = 1$.
   b) $E_k = e_2 + 2I_2 + 2A_2$, wenn $b^2_k = 1$.
2. Zwei Nachbarn im Zustand χ, $a^2_{k+1} = a^2_{k-1} = 0$, $b^2_{k+1} = b^2_{k-1} = 1$.
   a) $E_k = e_1 + 2I_1 + 2A_2$, wenn $a^2_k = 1$.
   b) $E_k = e_2 + 2I_2 + 2A_1$, wenn $b^2_k = 1$.
3. Ein Nachbar im Zustand φ und einer im Zustand χ, $a^2_{k+1} = b^2_{k-1} = 1$, $b_{k+1} = a_{k-1} = 0$.
   a) $E_k = e_1 + 2I_1 + A_1 + A_2$, wenn $a^2_k = 1$.
   b) $E_k = e_2 + 2I_2 + A_2 + A_1$, wenn $b^2_k = 1$.

Nehmen wir an, daß die Bedingung erfüllt ist

$$2(A_2 - A_1) < e_1 - e_2 + 2(I_1 - I_2) < 2(A_1 - A_2)\ ^1) \qquad (4)$$

und fragen nach dem Zustand tiefster Energie der linearen Kette. Bedingung (4) entspricht anschaulich der Aussage, daß für ein Atom in der Kette mit zwei Nachbarn im Zustand φ der Zustand χ der tiefere ist, während bei zwei χ-Nachbarn der φ-Zustand (so wie beim freien Atom) tiefer liegt. Offenbar wird nun der tiefste Zustand der linearen Kette derjenige sein, wo jedes zweite Atom im φ- bzw. χ-Zustand ist. Denn in diesem Falle ist die Energie der Kette

$$E = \frac{N}{2}(e_1 + 2I_1 + 2A_2) + \frac{N}{2}(e_2 + 2I_2 + 2A_2),$$

während sie im Falle, wo alle Atome im Grundzustand sind, gegeben ist durch

$$E' = N(e_1 + 2I_1 + 2A_1)$$

und wenn alle Atome angeregt sind, durch

$$E'' = N(e_2 + 2I_2 + 2A_2).$$

Wegen Bedingung (4) ist aber

$$E < E' \quad \text{und} \quad E < E''.$$

In dieses Resultat geht noch wesentlich die Annahme ein, daß nur die Wechselwirkung von Nachbarn zu berücksichtigen ist. Sobald man diese fallen läßt, ist es einleuchtend, daß der Zustand, wo jedes zweite Atom angeregt ist, gar nicht ausgezeichnet ist. Z. B. könnte dann eine Kon-

---

[1]) Damit überhaupt die A verschieden sind, ist es nötig, daß φ und χ verschiedenen Elektronenfigurationen entsprechen. So könnte z. B. φ ein Singulett mit der Elektronenkonfiguration ss sein, während χ ein $sp\,^3P$ bedeutet.

figuration, wo jedes dritte Atom angeregt ist, der tiefsten Energie entsprechen. Es ist freilich dabei nötig, daß nicht (4), sondern eine ihr analoge Bedingung erfüllt ist, die ohne Schwierigkeit aufgestellt werden kann.

§ 3. Berücksichtigung der Austauschkräfte. Bisher wurden nur die elektrostatischen Wirkungen der Elektronen berücksichtigt, während der Austausch vernachlässigt blieb. Wie gezeigt wurde, genügen schon die elektrostatischen Kräfte, um die Möglichkeit unseres Modells darzutun. Trotzdem ist es aber von Interesse, auch die Wirkungen der Austauschkräfte zu berücksichtigen und ferner, da wir später unsere Betrachtungen auf Atome mit mehreren Elektronen anwenden wollen, wie sie bei Fe, Co, Ni tatsächlich vorkommen, den Ferromagnetismus eines solchen Modells nach der Blochschen Methode zu behandeln. Um die Betrachtungen einigermaßen übersichtlich zu gestalten, beschränkten wir uns dabei auf Atome mit zwei äußeren Elektronen.

Es seien $\alpha_k(x)$ und $\beta_k(x)$ die Zellen des k-ten Atoms der Kette, die von den Elektronen besetzt sein können. Bei den nichtangeregten Atomen seien die beiden Elektronen in der Zelle α, bei angeregten ein Elektron in Zelle α und eines in β. Andere Zustände sollen außer acht gelassen werden. Der Zustand der Kette ist nun gegeben, wenn wir sagen, welche Zellen von den Elektronen bei allen Atomen besetzt sind und außerdem noch angeben, wie der Spin der Elektronen in jeder Zelle gerichtet ist. Aus diesen Angaben kann dann, durch Determinantenbildung, nach Slater[1]) die Schrödingerfunktion der Kette gebildet werden, die dem Pauliprinzip genügt. Wir betrachten nun den Zustand, wo sich bei jedem zweiten Atom ein Elektron in Zelle α und eines in β befindet. Bei den anderen Atomen aber sind beide Elektronen in der Zelle α. Die Spins der Elektronen bei den angeregten Atomen sollen alle die gleiche Richtung (etwa rechts) haben. Bei den nichtangeregten Atomen müssen aber wegen des Pauliverbots die beiden Elektronenspins entgegengesetzt gerichtet sein. Dies entspricht dem höchstmagnetisierten Zustand des im vorigen Paragraphen behandelten Modells. Dieser Zustand der Kette ist in Fig. 2*a* dargestellt, wobei Elektronen in Zellen β durch einen etwas höher liegenden Pfeil bezeichnet werden.

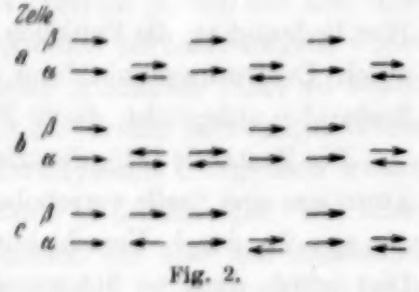


Fig. 2.

Wenn die Wechselwirkung der Elektronen als Störung betrachtet wird, so kombinieren mit diesem Zustand noch zwei Gruppen von je N

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929.

Zuständen, die in Fig. 2b und 2c dargestellt sind. Die allgemeine Regel für solche Kombinationen ist, daß eine Änderung höchstens in zwei Zellen stattgefunden haben darf. Dabei muß der Gesamtspin der beiden Zustände derselbe bleiben. Das ist so zu verstehen, daß zwei Zellen nur dann als gleich gerechnet werden, wenn sie auch in der Richtung des Spins übereinstimmen. Solange nur Austauschintegrale der Nachbarn betrachtet werden, überzeugt man sich leicht, daß (2b) und (2c) die einzigen sind, die mit 2a kombinieren. Zustände c) kombinieren mit a) durch Austausch in ähnlicher Weise wie die Zustände b). Da ihre Betrachtung prinzipiell nichts neues liefert, beschränken wir uns in der folgenden Abschätzung auf die Zustände b). Das Matrixelement der Störungsenergie, das Übergängen gängen von (2a) nach (2b) entspricht, ist durch

$$J = \int V_{12}\,\alpha_k(x_1)\,\alpha_k(x_2)\,\beta_{k+1}(x_1)\,\beta_{k+1}(x_2)\,dx_1\,dx_2$$

gegeben und ist unabhängig von k. V_{12} ist dabei ein Ausdruck, der in dem Heitler-Londonschen Störungsverfahren in den Austauschintegralen vorkommt. Der Zustand in (2b) entspricht nun einer anderen elektrostatischen Energie als (2a), wegen der in § 2 besprochenen elektrostatischen Wechselwirkung von Nachbarn. Die Differenz bezeichnen wir mit ε. Solange J/ε klein gegen 1 ist, was wir annehmen wollen, handelt es sich hier um eine Störungsrechnung zweiter Ordnung. Das Resultat für die Schrödingerfunktion der Kette ist

$$\psi = \psi_a + \frac{J}{\varepsilon}\sum_k \psi_{bk}$$

mit der Energie

$$E = E_a - \frac{J^2}{\varepsilon}N\ ^1).$$

Hier bedeutet ψ_a die Funktion, die aus dem in Fig. 2a dargestellten Zustand, durch Determinantenbildung entsteht, während die ψ_{bk} der Gruppe von Zuständen entspricht, die in Fig. 2b dargestellt sind.

Die Zustände (2b), die offenbar aus (2a) entstehen, wenn ein angeregtes Atom um eine Stelle verschoben wird, kombinieren nun weiter mit solchen, die aus 2a durch Verschiebung von zwei angeregten Atomen entstehen. Dies würde dann zu Störungen höherer Ordnung führen, doch sollen diese unberücksichtigt bleiben.

Es ist sehr wichtig, sich von der Größenordnung von J und ε eine Vorstellung zu machen. J ist von der üblichen Größe der Austauschintegrale,

---

[1]) E_a wächst auch proportional N, so daß die relative Veränderung der Energie klein ist.

also etwa 0,1 Volt. ε ist von der Größenordnung elektrostatischer Energie und kann deswegen als 0,5 Volt oder größer angenommen werden. Es entspricht den Differenzen der verschiedenen $A's$ in Gleichung (4). Man sieht also, daß die Änderung der Energie durch Austausch relativ sehr klein ist. Auch der Beitrag zur ψ-Funktion ist nicht groß und sicher nicht von entscheidender Bedeutung.

Der Zustand in Fig. 2a ist nun zweifach entartet, denn, wenn alle angeregten Atome um einen Platz verschoben werden, entsteht ein Zustand gleicher Energie. Es fragt sich, wie groß die Aufspaltung ist, die aus dieser Entartung durch Wechselwirkung entsteht. Wenn man Austauschwirkungen berücksichtigt, kombinieren aber beide Zustände nur in N-ter Ordnung, weil Matrixelemente verschwinden, wenn mehr als zwei Elektronen vertauscht werden, und die Aufspaltung ist deshalb verschwindend klein.

§ 4. Ferromagnetismus. Die Berechnung des Ferromagnetismus kann nach der Methode geschehen, die von Bloch[1]) für den Fall von einem Elektron pro Atom ausgearbeitet worden ist. Die Resultate, die sich dabei ergeben, sind den Blochschen völlig analog. Den Ausgangspunkt bildet der Zustand, der in Fig. 2a dargestellt ist. Die Wechselwirkung mit den in Fig. 2b und 2c dargestellten Zuständen soll dabei wegen ihrer relativ hohen elektrostatischen Energie unberücksichtigt bleiben. Aus dem höchstmagnetisierten Zustand bilden wir nun andere durch Umklappen der einzelnen Elektronenspins. Offenbar ist es dabei, wegen des Pauliprinzips, nur möglich, daß die Spins der angeregten Atome ihre Richtung verändern. Wie bei Bloch ist der Zustand beschrieben, wenn die Verteilung der nach rechts und links weisenden Spins gegeben ist. Der einzige Unterschied besteht darin, daß wir hier bei jedem zweiten Atom vier, anstatt, wie bei Bloch, zwei Zellen haben. Solange wir bei unserem Modell nur den Austausch von Elektronen von benachbarten Atomen berücksichtigen, ergibt sich kein Ferromagnetismus. Denn ein solcher Austausch führt zu keiner neuen Anordnung der Spins, liefert also nicht die für den Ferromagnetismus nötige Aufspaltung, die die verschiedenen Termsysteme energetisch trennt, sondern nur eine belanglose additive Konstante in der Energie. Um überhaupt Ferromagnetismus zu bekommen, müssen wir also den Austausch von Elektronen der angeregten Atome behandeln. Dabei sind wir nach dem Gesagten berechtigt, die nichtangeregten Singulettatome, wo die Zellen zweifach besetzt sind, überhaupt von der Betrachtung auszuschließen. Zwecks Vereinfachung der Ausdrucksweise gehen wir also zu dem in Fig. 3

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **61**, 206, 1930.

dargestellten Falle über, wo die angeregten Atome einfach nebeneinandergestellt wurden.

Die Austauschintegrale von Elektronen in einem Atom seien J. Die Austauschintegrale von Elektronen in zwei benachbarten β-Zellen J_1 und von benachbarten β- und α-Zellen J_2. Der Austausch von Elektronen in benachbarten α-Zellen wird vernachlässigt. Es ist also

$$J = \int \frac{e^2}{r_{12}} \alpha_k(x_1)\, \beta_k(x_2)\, \alpha_k(x_2)\, \beta_k(x_1)\, d\tau_1\, d\tau_2,$$

$$J_1 = \int V_{12}\, \beta_k(x_1)\, \beta_k(x_2)\, \beta_{k+1}(x_1)\, \beta_{k+1}(x_2)\, d\tau_1\, d\tau_2,$$

$$J_2 = \int V_{12}\, \beta_k(x_1)\, \beta_k(x_2)\, \alpha_{k+1}(x_1)\, \alpha_{k+1}(x_2)\, d\tau_1\, d\tau_2.$$

V_{12} ist derselbe Ausdruck, der in § 3 in der Gleichung für J vorkommt. Ferner wird J als groß gegen J_1 und J_2 angenommen[1]).

Nach der Bloch-Slaterschen Methode bildet man nun die in den Elektronen antisymmetrischen Funktionen, die verschiedenen Spinverteilungen entsprechen, und das Problem besteht in der Auffindung von richtigen Linearkombinationen von diesen Funktionen. Dabei ist zu beachten, daß nur Zustände mit dem gleichen Gesamtspin miteinander kombinieren.

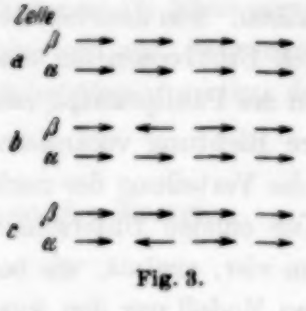


Fig. 3.

In Fig. 3b und 3c sind Zustände dargestellt, die aus dem höchstmagnetisierten (3a) entstehen, wenn ein Spin beim k-ten Atom seine Richtung ändert. In Fig. 3b ist es in der Zelle β, in Fig. 3c in der Zelle α geschehen. Alle diese Zustände sind entartet und wir suchen, wie bei Bloch, Linearkombinationen zu bilden, die stationären Zuständen entsprechen, wenn der Austausch berücksichtigt wird. Die Koeffizienten, mit denen die in (3b) und (3c) dargestellten Funktionen in die Linearkombination eingehen, seien b_f und a_f. Dann kann man sofort die Gleichungen bilden:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon a_f + J(b_f - a_f) + J_2(b_{f+1} - 2a_f + b_{f-1}) &= 0, \\ \varepsilon b_f + J(a_f - b_f) + J_1(b_{f+1} - 2b_f + b_{f-1}) + J_2(a_{f+1} - 2b_f + a_{f-1}) &= 0, \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

wo ε die Energie bedeutet, wenn die Energie des höchstmagnetisierten Zustandes Null gesetzt wird.

---

[1]) J wird als Austauschintegral von Elektronen in einem Atom als positiv angenommen.

Die Gleichungen (5) werden durch den Ansatz

$$a_f = A e^{\frac{2\pi i f}{N} k}, \qquad b_f = B e^{\frac{2\pi i f}{N} k} \tag{6}$$

aufgelöst, wo k die ganzen Zahlen von 1 bis N durchläuft. Es folgt ohne jede Schwierigkeit

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= J + 2J_2 + J_1\left(1 - \cos\frac{2\pi k}{N}\right) \\ &\quad \pm \sqrt{J_1^2\left(1 - \cos\frac{2\pi k}{N}\right)^2 + \left(J + 2J_2\cos\frac{2\pi k}{N}\right)^2}, \\ A:B &= -\left(J + 2J_2\cos\frac{2\pi k}{N}\right):\left[\left(J_1\left(1 - \cos\frac{2\pi k}{N}\right)\right.\right. \\ &\quad \left.\left. \pm \sqrt{J_1^2\left(1 - \cos\frac{2\pi k}{N}\right)^2 + \left(J + 2J_2\cos\frac{2\pi k}{N}\right)^2}\right], \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

also für den Fall $k/N \ll 1$, der für das Folgende von Bedeutung ist:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{1k} &= (J_1 + 2J_2)\frac{2\pi^2 k^2}{N^2}, \quad A_1 : B_1 = 1; \\ \varepsilon_{2k} &= (J_1 - 2J_2)\frac{2\pi^2 k^2}{N^2} + 2J + 4J_2, \quad A_2 : B_2 = -1. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Dabei wurden in $A:B$ Terme von der Größenordnung J_1/J und J_2/J vernachlässigt. Solange das getan wird, kann man sagen, daß ε_{1k} und ε_{2k} zu einem Triplett bzw. Singulett gehören, die aus zwei Elektronen in den Zellen α und β desselben Atoms gebildet sind. Die Lösungen unserer Gleichungen entsprechen einer wellenartigen Fortpflanzung dieses Singuletts oder Tripletts (welches die magnetische Quantenzahl Null hat) durch die Kette. Der einzige Unterschied, der gegen die Blochsche Rechnung besteht, ist, daß es sich dort um die Fortpflanzung eines linksgerichteten Spins handelt. Bildet man aus (8) die Zustandssumme, so ist einleuchtend, daß bei tiefen Temperaturen (und nur bei solchen ist die Blochsche und also auch die unsere Rechnung gerechtfertigt) der Anteil von Gliedern wie

$$e^{-\varepsilon_{2k}/kT}$$

wegen des Terms $2J$, das positiv ist, verschwindend klein ist. Folglich können wir die Singuletts außer acht lassen.

Solange nur wenige linksgerichtete Spins vorkommen, kann man zeigen, daß sich die Energie für kleine Werte von k (also lange Wellen) additiv aus

Ausdrücken, welche zu (8) analog sind, zusammensetzt[1]). Da für uns nur der Tripletterm in Betracht kommt, können wir für den Fall von r linksgerichteten Spins schreiben.

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2}{N^2}(J_1 + 2J_2)(k_1^2 + k_2^2 + \cdots + k_r^2). \tag{9}$$

Dieser Ausdruck ist aber genau derselbe wie bei Bloch, nur daß seinem $2J_1$ bei uns $J_1 + 2J_2$ entspricht. Der weitere Gang der Rechnung weist nur sehr geringfügige Unterschiede gegen die Blochsche. Diese kommen nämlich nur dadurch zustande, daß die magnetische Energie der Spins im äußeren Felde nicht wie bei Bloch $-(N-2r)\mu H$, sondern

$$-(2N-2r)\mu H$$

ist, wo μ das Bohrsche Magneton bedeutet. Man bekommt auf diese Weise für die Sättigungsmagnetisierung bei der Temperatur T den Ausdruck

$$M = M_0\left[1 - \gamma\left(\frac{kT}{J_1 + 2J_2}\right)^{3/2}\right] \quad \text{mit } \gamma = 0{,}056. \tag{9'}$$

(Für Atome mit einem Elektron wäre $\gamma = 0{,}113$.)

Wir fragen jetzt, wie sich bei unserem Modell die Größe $J_1 + 2J_2$ durch die Temperatur des paramagnetischen Curiepunktes ausdrücken läßt. Dazu ist es vorerst nötig, die Vernachlässigung der Singuletterme in der Zustandssumme zu begründen auch für Temperaturen, die über dem Curiepunkt liegen. Denn,

---

[1]) Wenn zwei Spins linksgerichtet sind, haben wir zunächst vier Gruppen von Koeffizienten $a_{f_1 f_2}$, $b_{f_1 f_2}$, $c_{f_1 f_2}$, $d_{f_1 f_2}$ zu betrachten, die den folgenden Fällen entsprechen:

a) Zwei linksgerichtete Spins in Zellen α bei den Atomen f_1, f_2. b) Ein linksgerichteter Spin in Zelle α beim Atom f_1 und einer in Zelle β beim Atom f_2. c) Wie bei b), nur daß die Rollen von f_1 und $f_2 > f_1$ vertauscht sind. d) Zwei linksgerichtete Spins in Zellen β. Wir machen den Ansatz:

$$a_{f_1 f_2},\ b_{f_1 f_2},\ c_{f_1 f_2},\ d_{f_1 f_2} = A, B, C, D\, e^{\frac{2\pi i}{N}(k_1 f_1 + k_2 f_2)}$$

und bekommen vier lineare Gleichungen für A, B, C, D. Sie haben natürlich, da man die relativ seltenen Fälle, wo die beiden Spins am gleichen Atom oder an Nachbaratomen sich befinden, außer acht läßt, Lösungen, die sich als Produkte der Lösungen des Falles mit einem nach links gerichteten Spin bilden lassen, in der Form:

1. $A = A_1^2$, $B = C = A_1 B_1$, $D = B_1^2$, $\varepsilon = \varepsilon_{1k_1} + \varepsilon_{1k_2}$.
2. $A = A_1 A_2$, $B = A_1 B_2$, $C = A_2 B_1$, $D = B_1 B_2$, $\varepsilon = \varepsilon_{1k_1} + \varepsilon_{2k_2}$.
3. $A = A_1 A_2$, $B = A_2 B_1$, $C = A_1 B_2$, $D = B_1 B_2$, $\varepsilon = \varepsilon_{1k_1} + \varepsilon_{2k_2}$.
4. $A = A_2^2$, $B = C = A_2 B_2$, $D = B_2^2$, $\varepsilon = \varepsilon_{2k_1} + \varepsilon_{2k_2}$.

Man sieht also, daß sich die Energie in der Tat aus Ausdrücken der Form (8) additiv zusammensetzt. Für den Fall, wo $J \gg J_1$ und $J \gg J_2$, dürfte das jedoch auch ohne Rechnung klar sein.

obzwar auch dort $2J$ größer als kT sein dürfte, würde doch wahrscheinlich $2J/kT$ im Bereich, wo die Messungen ausgeführt sind, kaum den Wert 3 überschreiten. (Bei Nickel kann z. B. $2J$ auf etwa 0,2 Volt abgeschätzt werden und kT entspricht 0,1 Volt.) Der Umstand, daß man demnach die Singuletts in der Zustandssumme vernachlässigen darf, wird demzufolge bedingt sein durch die in § 2 besprochene elektrostatische Wechselwirkung der Atome. Das Resultat dieser Wechselwirkung ist nämlich, daß die Energieunterschiede zwischen unseren Singulett- und Triplettermen von der Größenordnung der elektrostatischen Wechselwirkung, also etwa 0,5 Volt oder mehr, betragen. Wäre diese Wechselwirkung von derselben Größenordnung wie kT, so würde das Verhältnis der Zahl n der Atome im Triplettzustand zu der Zahl $N - n$ der Atome im Singulettzustand gegeben sein durch

$$n : N - n = 3\, e^{2J/kT}.$$

(Der Faktor 3 kommt wegen des Gewichts 3 des Triplettzustandes vor.) Es wäre also

$$n = N \frac{1}{1 + \frac{1}{3} e^{-2J/kT}}.$$

Da die Suszeptibilität oberhalb des Curiepunktes durch den Ausdruck

$$\chi = \frac{8 n \mu^2}{3 k (T - \Theta)}$$

gegeben ist, wäre $1/\chi$ nur dann linear in der Temperatur, wenn $kT \gg 2J$. In der Tat beobachtet man nun bei Nickel, daß $1/\chi$ streng proportional T innerhalb eines weiten Gebietes verläuft, bei dem sicher $RT < 2J$ ist. Wir müssen also den Schluß ziehen, daß die elektrostatische Wechselwirkung, von der oben die Rede war, bewirkt, daß in der Formel für χ an Stelle von $2J$ ein weit größerer Wert ε zu stehen kommt und, daß dann $RT \ll \varepsilon$ ist, was auch zu einer Proportionalität von $1/\chi$ mit T führt.

Um nun den paramagnetischen Curiepunkt zu berechnen, ist es nötig, den Energieschwerpunkt der Terme mit einer gegebenen magnetischen Quantenzahl m zu kennen. Wenn z die Anzahl der Nachbarn eines Atoms bedeutet, ist, nach einer Formel von Heisenberg[1]), der Schwerpunkt der Tripletterme gegeben durch

$$\overline{E} = -\frac{z}{3} \frac{N^2 + m^2}{4N} (J_1 + 2 J_2).$$

Die Magnetisierung $2m\mu$ in einem Felde H bei der Temperatur T, die höher als der Curiepunkt ist, ergibt sich aus der Forderung, daß der Ausdruck

$$f(m, N)\, e^{\frac{z}{3} \frac{m^2}{4N} \frac{J_1 + 2J_2}{kT} + \frac{2 m \mu H}{kT}} \tag{9''}$$

ein Maximum wird, wo $f(m, N)$ die Anzahl der Terme mit der magnetischen Quantenzahl m bedeutet, wobei jedoch nur die Tripletts berücksichtigt werden. Es sei N_0 die Zahl der Triplettatome mit der magnetischen Quantenzahl 0, ebenso N_1 und N_{-1} die Anzahl der Tripletts mit den magnetischen Quantenzahlen 1 bzw. -1. Dann ist

$$f(m, N) = \sum \frac{N!}{N_0!\, N_1!\, N_{-1}!} \tag{9'''}$$

---

[1]) Siehe Anmerkung 5 auf S. 519.

mit den Nebenbedingungen:

$$N_0 + N_1 + N_{-1} = N, \quad N_1 - N_{-1} = m.$$

Die Terme der Summe (9''') haben nun für kleines m ein scharfes Maximum bei $N_0 = \frac{N}{3}\left[\sqrt{4 - 3\frac{m^2}{N^2}} - 1\right] \equiv g(m)$. Wir können mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit den Wert der Summe durch das höchste Glied ersetzen, also

$$f(m, N) = \frac{N!}{g(m)!\,\frac{N - g(m) - m}{2}!\,\frac{N - g(m) + m}{2}!}$$

schreiben. Daraus folgt durch eine kurze Rechnung, daß das Maximum von (9'') für einen Wert von m angenommen wird, der aus der folgenden Gleichung bestimmt wird:

$$\frac{3}{2}\frac{m}{N} = \frac{2\mu m H}{kT} + \frac{m}{2N}\,\delta\,\frac{J_1 + 2J_2}{kT}\,^1).$$

Für die Suszeptibilität χ bekommen wir:

$$\chi = \frac{2\mu m}{H} = \frac{8\mu^2 N}{3k(T - \Theta)}, \quad \text{wo } \Theta = \delta\frac{J_1 + 2J_2}{3k} \qquad (9'''')$$

die Temperatur des paramagnetischen Curiepunktes bedeutet.

Wird der Wert von $J_1 + 2J$, der sich aus (9'''') ergibt, in (9') eingesetzt, so findet man

$$M = M_0\left[1 - 0{,}056\left(\frac{\delta}{3}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2}\right].$$

Für Nickel, dessen tiefster Term ein Triplett ist, muß, wie später begründet wird, ungefähr $z = 6$ angenommen werden und daraus folgt für die Zimmertemperatur angenähert $m = 0{,}95\,M_0$ in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Dagegen kann nur eingewendet werden, daß nach Messungen von Weiss[2]) im Bereich von 100 bis 300° K ein T^2-Gesetz für die Abnahme der Magnetisierung mit der Temperatur vielleicht die experimentellen Werte etwas besser wiedergibt als das Blochsche $T^{3/2}$-Gesetz.

§ 5. Vergleich mit dem Experiment. 1. Bevor wir jetzt zur Erörterung der experimentellen Ergebnisse für die verschiedenen ferromagnetischen Elemente schreiten, müssen noch die Ausdrücke für die Energie und die Bedingung (4) von § 2 für das Auftreten von angeregten Zuständen auf den Fall eines Gitters verallgemeinert werden. Ferner müssen die

---

[1]) Die linke Seite dieser Gleichung

$$-\frac{1}{f}\frac{df}{dm} = -\frac{1}{f}\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_m\frac{dg}{dm} - \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial m} = -\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial m},$$

da $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_m = 0$. Daraus ergibt sich

$$-\frac{1}{f}\frac{df}{dm} = \frac{1}{2}\log\frac{N - g + m}{N - g - m} = \frac{3}{2}\frac{m}{N}$$

bis auf Größen von der Ordnung $(m/N)^2$.

[2]) F. Weiss u. F. Forrer, Ann. d. Phys. 12, 279, 1929.

Formeln für die Suszeptibilität oberhalb des Curiepunktes besprochen werden. Es sei allgemein z die Anzahl der Nachbarn des k-ten Atoms, ferner z' die Anzahl der Nachbarn im Zustand φ und z'' derjenigen im Zustand χ. Dann ist

$$E_k = e_1 + z I_1 + z' A_1 + z'' A_2,$$

wenn das K-te Atom im Zustand φ ist,

$$E_k = e_2 + z I_2 + z' A_2 + z'' A_3,$$

wenn das K-te Atom im Zustand χ ist.

Dabei sind die Bezeichnungen dieselben wie in § 2. Man sieht sofort, daß die Erfüllung einer zu (4) analogen Bedingung im Falle eines Gitters viel leichter ist als bei einer linearen Kette. Denn an Stelle des Faktors 2 von $A_2 - A_1$ in (4) kommt jetzt der Faktor z, welcher bei den Gittern von Fe, Co, Ni von 8 bis 12 beträgt. Die Bedingung dafür, daß überhaupt angeregte Zustände auftreten, lautet jetzt

$$e_2 - e_1 + z\,(I_2 - I_1) < z\,(A_2 - A_1). \tag{10}$$

Wie viele dann auftreten, hängt davon ab, um wieviel kleiner die linke Seite von (10) ist als die rechte. Wenn wir uns z. B. auf den Fall eines flächenzentrierten kubischen Gitters beziehen, wo jedes Atom 12 Nachbarn besitzt, und wenn wir

$$8\,(A_2 - A_1) + 4\,(A_3 - A_2) < e_2 - e_1 + 12\,(I_2 - I_1) < 12\,(A_2 - A_1) \tag{11}$$

annehmen, so ist offenbar der angeregte Zustand dann und nur dann der niedrigere, wenn sich 9 bis 12 Nachbarn im φ-Zustand befinden. Der Zustand tiefster Energie des Gitters wird erreicht, wenn sich z. B. die Atome an den Ecken eines Elementarkubus im angeregten, die übrigen aber im Grundzustand befinden. Denn dann haben die angeregten Atome 12 Nachbarn im Grundzustand, die übrigen aber nur 8.

2. Die Suszeptibilität unseres Modells oberhalb des Curiepunktes ist gegeben durch die Formel

$$\chi = \sum_r N_r \frac{g^2 j_r (j_r + 1)}{k\,(T - \Theta)}\,\mu_0^2, \tag{12}$$

wo N_r = die Anzahl der Atome pro Gramm Atom im Zustand r[1]), j_r = Impulsmoment des Zustandes r in Einheiten $h/2\pi$, $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad, T = absolute Temperatur, Θ = Temperatur des paramagnetischen Curiepunktes, g = Landéscher Faktor = 2, μ_0 = Bohrsches Magneton $= 0{,}92 \cdot 10^{-20}$ abs. Einh.

[1]) Der Index r bezieht sich auf die verschiedenen im Gitter vorkommenden Zustände, von denen jeder eine andere Multiplizität haben soll.

Die Sättigungsmagnetisierung bei tiefen Temperaturen ist gegeben durch

$$I = \sum_r N_r g j_r \mu_0, \tag{13}$$

und man sieht, da j_r in (13) linear, in (12) aber quadratisch auftritt, daß der Zusammenhang zwischen I und χ ein anderer ist, als wenn sich die Atome alle im selben Zustand befinden[1]).

3. Wir gehen jetzt dazu über, die experimentellen Ergebnisse von unserem Standpunkt aus zu erörtern. Es kann sich dabei nicht um eine Voraussage der beobachteten Tatsachen handeln, da dazu eine genaue Berechnung der Eigenfunktionen der ferromagnetischen Elemente im Gitter nötig wäre, sondern nur um ein qualitatives Verständnis der experimentellen Tatsachen. Dabei ergibt sich aber, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, daß man unter ganz vernünftigen Annahmen die Magnetonenzahl oberhalb des Curiepunktes aus der Sättigungsmagnetisierung berechnen kann.

Es sei zuerst der Fall des Nickels in Betracht gezogen. Die Zustände des freien Atoms sind aus Spektraluntersuchungen bekannt. Nach Angaben von Hund ist der tiefste Zustand ein ^3F mit der Elektronenkonfiguration $s^2 d^8$. In einer Entfernung von weniger als 0,1 Volt liegt ein zweites Triplett, nämlich ^3D mit der Elektronenkonfiguration $s d^9$. Etwa 0,2 Volt höher haben wir dann einen ^1D-Zustand mit derselben Elektronenkonfiguration. Wären nun alle Atome im Gitter im Triplettzustand, dann würde die Sättigungsmagnetisierung von Nickel 10 Weisssche Magnetonen betragen. Der experimentelle Wert von 3 Weissschen Magnetonen legt nahe, daß der Grundzustand des Gitters aus einer Mischung von 0,3 N-Triplettatomen und 0,7 N-Singulettatomen besteht. Diese müssen nach unserer Theorie aus verschiedenen Elektronenkonfigurationen aufgebaut sein, z. B. wäre das oben erwähnte ^3F und ^3D und ^1D eine Möglichkeit. Doch kommen auch andere Zustände in Betracht, wie ein $(s^2 d^8)\ ^1D$ und $(d^{10})\ ^1S$, die im freien Atom 1,5 bis 2 Volt über dem Grundzustand

[1]) Z. B. sei die beobachtete Sättigungsmagnetisierung beim absoluten Nullpunkt fünf Weisssche Magnetonen. Wenn das magnetische Moment eines jeden Atoms 5 Weisssche Magnetonen beträgt, was einem Dublett entspricht, ist oberhalb des Curiepunktes 8,5 die beobachtete Magnetonenzahl. Wenn aber nur eine Hälfte der Atome ein magnetisches Moment von 10 Weissschen Magnetonen besitzen (sich also im Triplettzustand befinden) und die andere Hälfte das magnetische Moment Null, dann wird die Sättigungsmagnetisierung beim absoluten Nullpunkt ungeändert bleiben, die Magnetonenzahl oberhalb des Curiepunktes aber den Wert von 10 Weissschen Magnetonen erreichen.

liegen, denn die Bindungsstärke des Nickels, wie sie aus der Verdampfungswärme entnommen werden kann, ist in der Nähe von 4 Volt. Unter der speziellen Annahme (11) würde sich für die Sättigungsmagnetisierung von Nickel der Wert 2,5 Weisssche Magnetonen ergeben. Der betrachtete Wert ist nicht weit davon entfernt und weist darauf hin, daß tatsächlich im Gitter die Anordnung der Tripletts nicht viel von der aus (11) sich ergebenden abweicht[1]).

Die paramagnetische Suszeptibilität läßt sich aus dem angenommenen Mischungsverhältnis leicht berechnen. Sie entspricht

$$4{,}97\sqrt{0{,}8\,g^2 j\,(j+1)} = 4{,}97\sqrt{0{,}8\cdot 4\cdot 1\cdot 2} = 7{,}6$$

Weissschen Magnetonen, während der experimentelle Wert 8 Weisssche Magnetonen ist. Während das Mischungsverhältnis einfach aus den experimentellen Werten der Sättigungsmagnetisierung berechnet wurde, folgt dieses Ergebnis, ohne weitere Annahmen zu machen.

In der folgenden Tabelle sind Werte zusammengestellt, die auf dieselbe Weise für Eisen und Kobalt berechnet wurden. Das Mischungsverhältnis ergibt sich aus der Sättigungsmagnetisierung. Daraus errechnet sich die Suszeptibilität im paramagnetischen Zustande, die mit der beobachteten verglichen wird.

Tabelle 1.

		Fe	Co	Ni
Sättigungsmagnetisierung . .		11	8,5	3
Mischungsverhältnis .		0,9 : 0,1	0,6 : 0,4	0,3 : 0,1
Multiplizität		Triplett u. Quintett	Dublett u. Quartett	Triplett u. Singulett
Magnetonenzahl im paramagnetischen Zustande	ber.	15,5	13,5	7,6
	beob.	16	15	8

(Alle Zahlen sind in Einheiten von Weissschen Magnetonen ausgedrückt.)

Für Eisen wurde eine Mischung von Quintetts und Tripletts angenommen, da der Grundzustand von Eisen ein s^2d^6, ^5D-Term ist und in einer Entfernung von etwa 1,5 Volt von diesem ein (sd^7) ^3F-Term vorkommt. Septetterme mit einem p-Elektron kommen zwar auch in Betracht, doch wurden sie nicht berücksichtigt, da sie etwas höher (2,5 Volt) über dem Grundterm liegen.

[1]) Das ist der Grund für die Annahme von $z = 6$ in § 4.

Bei Kobalt ist der Grundzustand ein $(s^2d^1)\,{}^4F$-Term. Etwa 0,5 Volt über diesem liegt ein $(sd^8)\,{}^4F$- und 0,5 Volt höher ein $(s^2d^1)\,{}^2F$-Term. Die Grundterme der Atome im Co-Gitter dürften aus diesem zusammengesetzt sein.

Wie man aus Tabelle 1 entnimmt, ist die Übereinstimmung von berechneten mit beobachteten Werten eine recht gute. Dazu muß aber noch bemerkt werden, daß die experimentellen Werte der Magnetonenzahlen im paramagnetischen Zustand von Eisen und Kobalt nicht genau bekannt sind.

4. Die Legierungen von Fe, Co, Ni miteinander zeigen ein sehr kompliziertes Verhalten bezüglich der Sättigungsmagnetisierung. Diese kann nicht aus dem Mischungsverhältnis der Elememte berechnet werden und verändert sich linear mit der Komposition der Legierung nur in gewissen Grenzen. Auch gibt es Legierungen von Eisen und Kobalt, die ein größeres magnetisches Moment pro Atom haben als Eisen. Da es unbekannt ist, wie ein Atom eines Elementes in einer Legierung seine Umgebung beeinflußt, ist es dabei unmöglich, irgendwelche Voraussagen für die Sättigungsmagnetisierung zu machen. Aus dem Verhalten der Legierungen kann jedoch geschlossen werden, daß, wie vorher angeführt wurde, in der Tat der Zustand eines Atoms weitgehend von seiner Umgebung abhängt und die Magnetonenzahl eines Elementes im festen Zustand keine Atomeigenschaft ist.

Uns interessiert zunächst das Verhalten von Legierungen, wo eine kleine Menge eines Elements in einem anderen aufgelöst ist. Man wird dann erwarten, daß sich in diesem Falle die Magnetonenzahl linear mit der Zusammensetzung der Legierung verändern wird, was den Beobachtungen entspricht. Aus der Zunahme der Magnetonenzahl mit der Menge der aufgelösten Substanz kann berechnet werden, welche Magnetionenzahl jedes der drei ferromagnetischen Elemente besitzt, wenn es in kleiner Menge in einem anderen aufgelöst wird. Die folgende Tabelle ist nach Angaben von Forrer[1]) zusammengestellt worden.

Magnetonenzahl.

	in Fe	in Co	in Ni
Von Fe	11	(16)	14
Von Co	(17)	8,5	9
Von Ni	(14)	4	3

(Die eingeklammerten Werte sind nur ungenau bekannt.)

[1]) R. Forrer, Journ. de phys. **1**, 325, 1930.

Man sieht ohne weiteres, daß von einer Konstanz der Magnetonenzahlen keine Rede sein kann. Im Falle der Legierung von einer kleinen Menge von Nickel im Eisen wird man annehmen müssen, daß das Nickelatom im Triplettzustand ist, und, daß noch ein Teil der Eisenatome in seiner Umgebung aus dem Triplett- in den Quintettzustand übergeht. In den Legierungen von Kobalt in Eisen dürfte das Kobaltatom im Quartettzustand sein. Diese Aussagen sind ganz hypothetischer Natur, denn es ist weder die Konstitution dieser Legierungen bekannt, noch sind Messungen im paramagnetischen Gebiet oberhalb des Curiepunktes vorhanden, an denen diese Annahmen geprüft werden könnten.

Eine andere Reihe von Versuchen, die sowohl für die Magnetonenzahl eines Elements als auch für die Art der Abnahme der Austauschintegrale mit der Entfernung zweier Atome von Interesse sind, bilden die Messungen von F. W. Constant[1]) über die Sättigungsmagnetisierung und den Curiepunkt von festen Lösungen von Kobalt in Platin. Es seien hier zunächst die Werte zusammengestellt, die Constant für die verschiedenen Legierungen erhalten hat.

Legierungen von Kobalt mit Platin.

Atomprozente Co.	100	26,9	14,9	9,3	4,8
Curiepunkt	1350	522	322	179	87,5
Magnetonenzahl	8,5	10,5	14	(10,5)	(1,5)

Was zunächst die Magnetonenzahl anbelangt, so ist zu bemerken, daß in der obigen Tabelle die eingeklammerten Zahlen offenbar keine Bedeutung haben, da die Messungen bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt wurden, die für diese Legierungen nicht tief genug ist. Die anderen Zahlen zeigen sehr deutlich eine Zunahme der Magnetonenzahl bis dicht an 15, was einem Quartetterm entsprechen würde. Dies freilich nur unter der Voraussetzung, daß die Platinatome beim Ferromagnetismus keine Rolle spielen[2]).

Die Art der Abnahme der Austauschintegrale mit der Konzentration ist von einer gewissen Bedeutung im Zusammenhang mit dem Curiepunkt von Nickel. Denn dort haben wir es mit einer 30%igen Konzentration von Nickeltripletts in einem Medium von Singulettatomen, die nichts

[1]) F. W. Constant, Phys. Rev. **34**, 1217, 1929; **36**, 1654, 1930.

[2]) Eine Legierung von 5% (Gewicht) von Kobalt in Palladium hat, nach Constant, die Magnetonenzahl 20 pro Atom Co. Da der tiefste Term von Co ein Quartett ist, kann man diese Zahl nur verstehen, wenn man annimmt, daß das Pd zum Ferromagnetismus beiträgt.

zum Ferromagnetismus beitragen, zu tun. Man würde dann nach der obigen Tabelle erwarten, daß der Curiepunkt des Nickels von der Größenordnung der Hälfte des Curiepunktes der beiden anderen ferromagnetischen Elemente sein sollte, bei denen alle Atome zum Ferromagnetismus beitragen. Da nun bekanntlich der Curiepunkt von Ni bei 640° K liegt, ist dies in der Tat der Fall.

Ich möchte gern am Schluß Herrn Prof. Heisenberg und Herrn Dr. Bloch für Anregung und Hilfe bei dieser Arbeit herzlich danken.

Leipzig, Institut für theoretische Physik. Februar 1931.

Zur Frage der Beziehung zwischen Ferromagnetismus und Leitfähigkeit.

Von **Herbert Sachse** in Leipzig.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1931.)

Für nichtmetallische Ferromagnetika sind Zusammenhänge zwischen Ferromagnetismus und elektrischer Leitfähigkeit nicht sicher nachweisbar. Der von Ghosh gefundene Leitfähigkeitsunterschied zwischen der ferromagnetischen und der paramagnetischen Form des Fe_2O_3 ist auf sekundäre Ursachen zurückzuführen. Die beiden Formen zeigen allerdings eine Differenz der Leitfähigkeit, die aber wesentlich kleiner ist. Es ist ferner zu beachten, daß die Leitfähigkeit teilweise elektrolytischer Natur ist. Die Untersuchung der Leitfähigkeit einiger anderer nichtmetallischer Ferromagnetika, insbesondere in der Nähe ihres Curiepunktes, läßt keine Beziehungen zum magnetischen Verhalten erkennen.

Ghosh[1]) hat vor kurzem zu zeigen versucht, daß bei dem ferromagnetischen Fe_2O_3 Beziehungen zwischen Magnetismus und Leitfähigkeit bestehen und daraus auf die Rolle der Leitungselektronen Schlüsse gezogen, wie sie auch für metallische Ferromagnetika bereits vorlagen[2])[3]). Er hat die Gleichstromleitfähigkeit von Fe_3O_4 sowie von ferromagnetischem und paramagnetischem Fe_2O_3 bei Zimmertemperatur gemessen. Für Fe_3O_4 hat er einen Widerstand von $10^3\,\Omega$, für ferromagnetisches Fe_2O_3 von $10^8\,\Omega$ und für paramagnetisches Fe_2O_3 von 10^{10} bis $10^{12}\,\Omega$ gefunden. Nach Literaturangaben hat Fe_3O_4 einen spezifischen Widerstand von $10^{-2}\,\Omega$. Man findet dort jedoch auch Hinweise auf starke Widerstandszunahme bei abnehmender Teilchengröße und geringem Preßdruck. Fe_2O_3 (paramagnetisch) hat nach Bidwell[4]) einen spezifischen Widerstand von der Größenordnung $10^7\,\Omega$. Die von Ghosh gefundenen Widerstände stimmen mit den Literaturwerten zwar nicht überein, geben aber ein ungefähres Bild von der Reihenfolge der Leitfähigkeitsgrößen. Aus der Tatsache, daß die Leitfähigkeit von Fe_3O_4 von ihm größer gefunden wurde als die des ferromagnetischen Fe_2O_3 und diese wiederum größer als die des paramagnetischen Fe_2O_3, zieht Ghosh folgende Schlüsse.

---

[1]) Krishnapada Ghosh, ZS. f. Phys. **68**, 566, 1931.
[2]) J. Dorfman u. R. Jaanus, ebenda **54**, 277, 1929.
[3]) W. Gerlach, ebenda **59**, 847, 1930.
[4]) W. Bidwell, Phys. Rev. (2) **10**, 756, 1910.

Das ferromagnetische Fe_3O_4 besitzt Leitungselektronen, von denen ein Teil an den für den Ferromagnetismus wichtigen Wechselwirkungen mitwirkt, während die anderen „gewöhnliche" Leitungselektronen sind. Bei der Oxydation von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 verschwindet ein Teil der gewöhnlichen Leitungselektronen und es bleibt nur der Anteil zurück, der die für die Austauschphänomene verantwortlichen Elektronen mit enthält. Bei der nachfolgenden irreversiblen Umwandlung in die paramagnetische Eorm, bei der sich auch das Gitter ändert, verschwinden noch mehr Leitungselektronen und die Leitfähigkeit sinkt weiter.

Voriges Jahr habe ich mitgeteilt, daß ferromagnetisches Fe_2O_3 eine der Bedingungen des Heisenbergschen Modells gut erfüllt[1]). Dies wurde dadurch gezeigt, daß die Leitfähigkeit von ferromagnetischem und paramagnetischem Fe_2O_3 untersucht wurde. Es wurde damals darauf verzichtet, Zahlenwerte anzugeben, weil es nur auf die qualitative Erfüllung einer Bedingung ankam und deshalb lediglich das Verhältnis der Leitfähigkeit des ferromagnetischen Fe_2O_3 zu der des Eisens genannt. Inzwischen ist in einer gemeinsamen Arbeit von Le Blanc und mir[2]) über die Elektronenleitfähigkeiten von Oxyden verschiedener Valenzstufen auf den Leitfähigkeitsunterschied der beiden Eisenoxyde hingewiesen worden.

Die vorliegende Mitteilung bringt das Zahlenmaterial, das den früheren qualitativen Angaben zugrunde lag, insbesondere auch Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Ferner ist stets versucht worden, über die Natur der Leitfähigkeit etwas auszusagen und weiterhin wird die Temperaturkurve der Leitfähigkeit mit der für die Magnetisierbarkeit verglichen. Dies ist besonders für Temperaturen über 400° von Interesse, bei denen eine mit wachsender Temperatur immer rascher verlaufende irreversible Umwandlung der ferromagnetischen in die paramagnetische Form vor sich geht.

Ich habe ferner einige stabile ferromagnetische Stoffe bis über ihren Curiepunkt hinaus auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht, da bei dem Fe_2O_3 infolge des irreversiblen Verlusts der Magnetisierbarkeit nicht von einem eigentlichen Curiepunkt gesprochen werden kann, wie meine früheren Versuche zeigten[3]). Es sind die Leitfähigkeiten der Ferrite: $NiO \cdot Fe_2O_3$

[1]) H. Sachse, ZS. f. phys. Chem. (B) **9**, 83, 1930.
[2]) M. Le Blanc u. H. Sachse, Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss., Math.-phys. Kl. **82**, 153, 1930.
[3]) H. Sachse u. R. Haase, ZS. f. phys. Chem. (A) **148**, 401, 1930.

und $PbO \cdot Fe_2O_3$ und des magnetischen Chromoxyds Cr_5O_9 gemessen worden.

Versuche und Ergebnisse.

Gemessen wurden die Gleichstromleitfähigkeiten, bei Werten von $\varkappa > 10^{-6}$ auch die Wechselstromleitfähigkeiten zylindrischer Preßkörper gleicher Packungsdichte. Eine nähere Beschreibung des Meßverfahrens findet sich in einer früheren Arbeit von M. Le Blanc und mir[1]) über die Elektronenleitfähigkeit des Nickeloxyds. Ferner wurde die Stromspannungscharakteristik untersucht und mit Hilfe eines rotierenden Um-

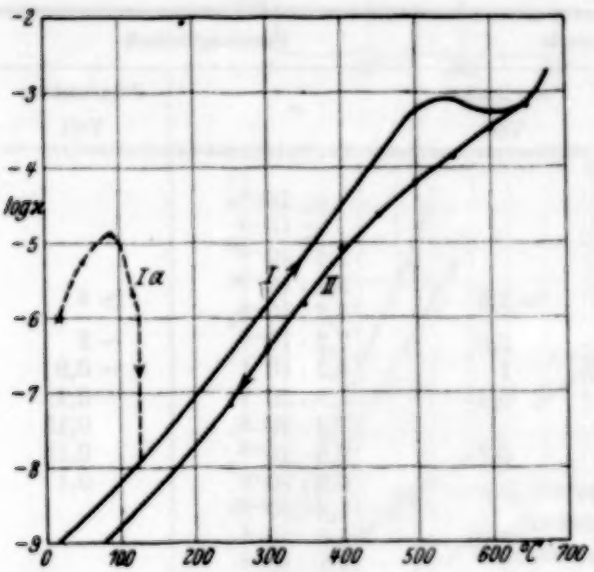


Fig. 1.

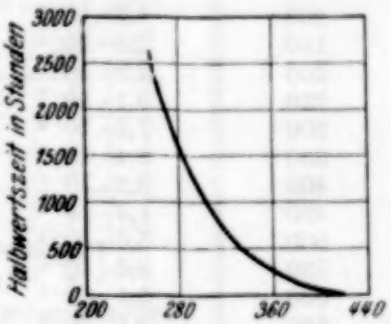


Fig. 2.

schalters auf Polarisation bzw. elektrolytische Leitfähigkeit geprüft. Bei den Ferriten konnte bewiesen werden, daß reine Elektronenleitfähigkeit vorliegt. Nur nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur an freier Atmosphäre trat bisweilen Polarisation auf, die auf Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen war. Ghosh hat zur Erklärung einer Leitfähigkeitszunahme der an sich stabilen paramagnetischen Form nach zweimonatiger Lagerung Feuchtigkeitsspuren auch in Erwägung gezogen. Fe_2O_3 hingegen zeigte Polarisation bis zu einigen Volt auch bei wesentlich höheren Temperaturen als 100° und im Vakuum. Man darf diese Tatsache wohl als eine Bestätigung der Ansicht Koenigsbergers[2]) ansehen, der für das Fe_2O_3 gemischte Leitfähigkeit annahm.

[1]) M. Le Blanc u. H. Sachse, Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss., Math.-phys. Kl. **82**, 133, 1930.

[2]) J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. (4) **32**, 179, 1910.

1. Ergebnisse bei Fe_2O_3. In Tabelle 1 und dem Kurvenbild 1 ist der Temperaturverlauf der spezifischen Leitfähigkeiten von ferromagnetischem (Kurve I) und paramagnetischem (Kurve II) Fe_2O_3 bis in das Gebiet der raschen Umwandlung der ersten Form in die zweite angegeben. Die Zahlen stellen Mittelwerte aus Messungen an verschiedenen Preßkörpern dar. Die Schwankungsbreite der Werte ist so klein, daß die Kurve durch Eintragen von Einzelwerten keine nennenswerten Abweichungen erfährt, solange man bei Temperaturen unter 400° arbeitet. Über 400° steigt die Umwandlungsgeschwindigkeit des Übergangs der ferromagnetischen Form in die paramagnetische beträchtlich an, was aus dem Kurvenbild 2 zu erkennen ist. Infolgedessen sind die Leitfähigkeiten nicht mehr zeitlich konstant, sondern sind um so kleiner, je länger man die Substanz bei der Meßtemperatur hält. Die Kurve I der ferromagnetischen Form ist daher nur bei raschem Erhitzen (1° pro Minute) bis etwa 480 oder 500° reversibel. Es war damit eine Methode gegeben, unabhängig von dem magnetischen Verfahren die Kinetik der Umwandlung zu untersuchen. Kurvenbild 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität im Gebiet langsamer Umwandlung.

Tabelle 1.

Temperatur °C	Ferromagnetisch		Paramagnetisch	
	$\varkappa$	Polarisation Volt	$\varkappa$	Polarisation Volt
20	$< 10^{-9}$		$< 10^{-9}$	
50	$2{,}2 \cdot 10^{-9}$		$< 10^{-9}$	
100	$6{,}3 \cdot 10^{-9}$		$1{,}6 \cdot 10^{-9}$	
150	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$		$5{,}1 \cdot 10^{-9}$	
200	$7{,}9 \cdot 10^{-8}$	$> 3{,}6$	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$	> 3
250	$3{,}1 \cdot 10^{-7}$	3,6	$7{,}2 \cdot 10^{-8}$	~ 3
300	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	1	$4{,}2 \cdot 10^{-7}$	$\sim 0{,}8$
350	$6{,}4 \cdot 10^{-6}$	0,4	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	0,4
400	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$		$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	0,15
450	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	0,2	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	0,15
500	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$		$6{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,1
550	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$		$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	
600	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,01	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	
650	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$		$7{,}1 \cdot 10^{-4}$	
680	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$< 0{,}01$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$< 0{,}01$

Aus Tabelle 1 sind ferner die Polarisationsspannungen zu entnehmen, die bei den verschiedenen Temperaturen unter der Wirkung einer polarisierenden Spannung von 100 Volt auftreten. Bei Temperaturen unter

300° C sind die Polarisationen infolge des großen Widerstandes nicht sehr scharf bestimmbar. Man kann jedoch mit Sicherheit sagen, daß die beobachteten Leitfähigkeiten nicht nur von paramagnetischem, sondern auch

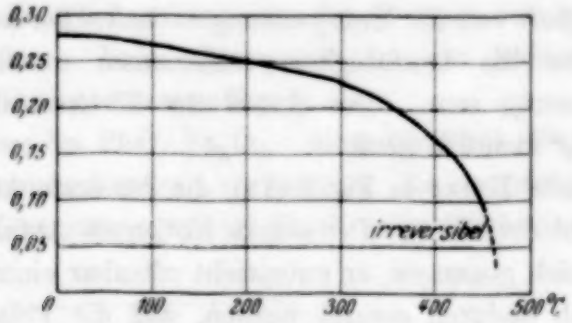


Fig. 3.

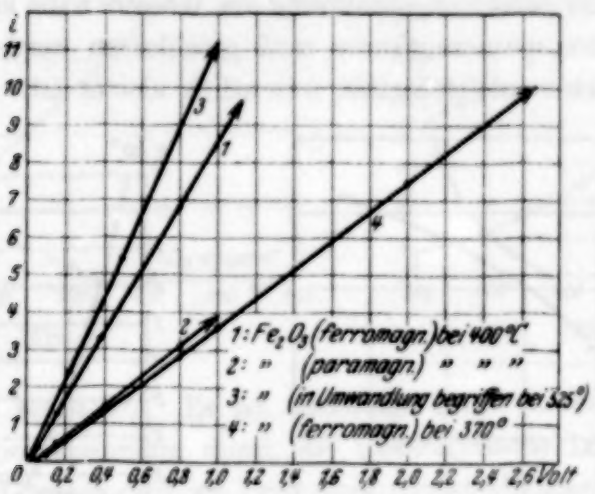


Fig. 4.

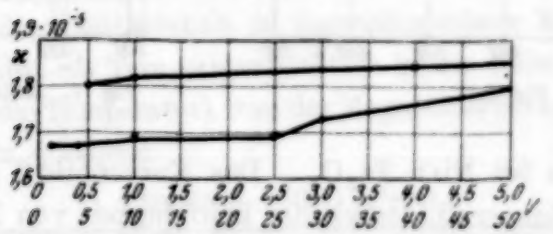


Fig. 5.

von ferromagnetischem Fe_2O_3 teilweise elektrolytischer Natur sind. Eine systematische quantitative Trennung der beiden Stromanteile ist noch nicht ausgeführt worden. Die Stromspannungskurven (Kurvenbild 4) verlaufen bis zu kleinen Spannungswerten linear und lassen unterhalb der Polarisations-

spannung die nach Fortnahme der polarisierenden Spannung zu beobachten ist, einen reinen Elektronenstrom erkennen. Ein angenähertes Bild vom Verhältnis der elektrolytischen zur Elektronenleitfähigkeit gibt Kurvenbild 5, das die Leitfähigkeiten der ferromagnetischen Form bei 400° in Abhängigkeit von der Meßspannung enthält. Bei seiner Elektronenleitfähigkeit sollte die Leitfähigkeit vollkommen unabhängig von der angelegten Spannung sein. Der Anteil der Elektronenleitfähigkeit ist demnach bei 400° ziemlich groß.

Die gestrichelte Kurve in Fig. 1 (Ia), die das erste Anheizen auf 130° darstellt, ist nicht reversibel. Der starke isotherme Abfall bei 130° ist in 15 Stunden vor sich gegangen, er entspricht offenbar einer Wasserabgabe. Dies konnte auch dadurch gezeigt werden, daß die Polarisation in dem gestrichelten Kurvenstück ziemlich gleichmäßig 1,1 bis 1,3 Volt betrug, welcher Wert der Zersetzungsspannung des Wassers nahe kommt. Aus dem Verlauf der Stromspannungskurve muß geschlossen werden, daß hier der Anteil der Elektronenleitfähigkeit wesentlich kleiner ist.

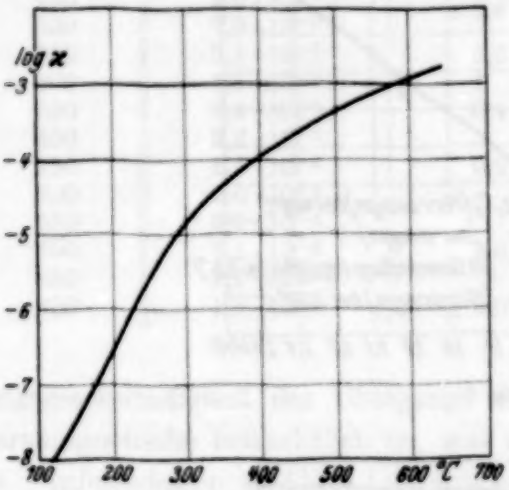


Fig. 6.

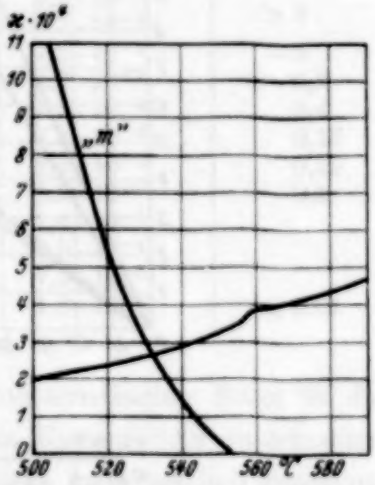


Fig. 7. Meßspannung 0,040 Volt.

2. Ergebnisse bei $NiO \cdot Fe_2O_3$. Das Kurvenbild 6 gibt einen Überblick über den Temperaturverlauf der Leitfähigkeit von $NiO \cdot Fe_2O_3$. Bei niedrigen Spannungen liegt reine Elektronenleitung vor. Der Anstieg ist

Tabelle 2. $NiO \cdot Fe_2O_3$. Meßspannung 10 Volt.

°C	$\varkappa$ (rez. Ω)	°C	$\varkappa$ (rez. Ω)	°C	$\varkappa$ (rez. Ω)
150	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$	300	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	450	$2{,}04 \cdot 10^{-4}$
200	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$	350	$4{,}4 \cdot 10^{-5}$	500	$4{,}55 \cdot 10^{-4}$
250	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	400	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$	550	$7{,}10 \cdot 10^{-4}$

in dem für Halbleiter charakteristischen logarithmischen Maße wiedergegeben. Das Gebiet um den Curiepunkt ist in einem weiteren Kurvenbild 7 besonders dargestellt, in dem statt ihres Logarithmus die Leitfähigkeit selbst als Temperaturfunktion angegeben ist. Kurve „*M*" in Fig. 7 gibt in willkürlichen Einheiten den Temperaturverlauf der Magnetisierbarkeit wieder. Beim Curiepunkt ist ein kleines Maximum des Temperaturkoeffizienten feststellbar[1]).

3. Ergebnisse bei $PbO \cdot Fe_2O_3$. Auch für $PbO \cdot Fe_2O_3$ ist auf Grund der Stromspannungskurven vorwiegend Elektronenleitfähigkeit anzunehmen. Im Gegensatz zu $NiO \cdot Fe_2O_3$ zeigt Bleiferrit auch Polarisation

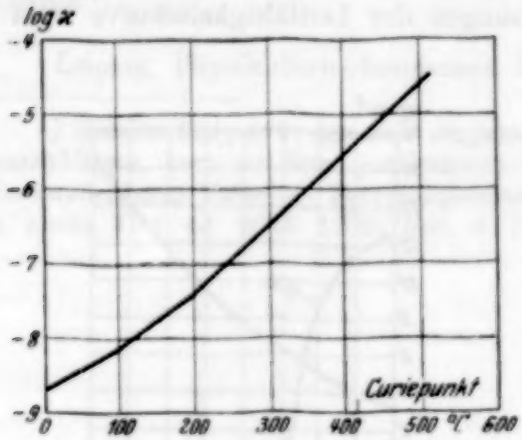


Fig. 8.

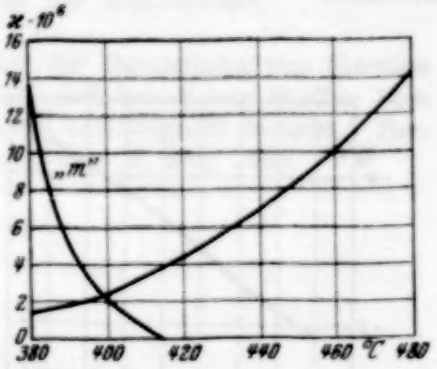


Fig. 9.

(etwa 1,3 Volt bei 450°). Es ist allerdings nicht unwahrscheinlich, daß diese Polarisationsspannung durch die elektrolytische Leitfähigkeit eines sehr geringen Überschusses an PbO über das stöchiometrische Verhältnis $PbO: Fe_2O_3 = 1:1$ verursacht ist. Die Kurvenbilder 8 und 9 zeigen den Gesamtverlauf der Leitfähigkeit in logarithmischem Maßstabe, bzw. die Leitfähigkeit selbst als Temperaturfunktion in der Nähe des Curiepunktes. „*M*" ist wieder die Temperaturkurve der Magnetisierbarkeit. Eine Anomalie ist hier nicht zu erkennen.

Tabelle 3. $PbO \cdot Fe_2O_3$.

°C	$\varkappa$ (rez. Ω)	°C	$\varkappa$ (rez. Ω)	°C	$\varkappa$ (rez. Ω)
20	$3 \cdot 10^{-9}$	200	$4{,}0 \cdot 10^{-8}$	400	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$
50	$3{,}7 \cdot 10^{-9}$	250	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$	450	$8{,}4 \cdot 10^{-6}$
100	$7{,}4 \cdot 10^{-9}$	300	$3{,}1 \cdot 10^{-7}$	480	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$
150	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$	350	$8{,}7 \cdot 10^{-7}$		

[1]) Die Leitfähigkeitswerte dieser und der folgenden Kurve wurden stets in Temperaturintervallen von 5 bis 10° gemessen.

4. Ergebnisse bei Cr_5O_9. Cr_5O_9 lag in ziemlich großen Kriställchen vor, die reine Elektronenleitfähigkeit besitzen. Die Kurvenbilder 10 und 11

Tabelle 4. Cr_5O_9.

°C	$\varkappa$ (rez. Ω)
20	$7{,}7 \cdot 10^{-6}$
50	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
100	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$
150	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$

entsprechen den Bildern 8 und 9 bzw. 6 und 7. Der Curiepunkt bzw. seine Umgebung ist durch keine Abweichungen der Leitfähigkeitskurve wahrnehmbar.

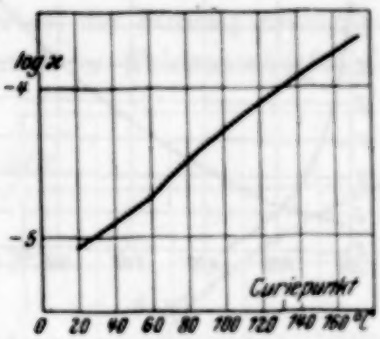


Fig. 10.

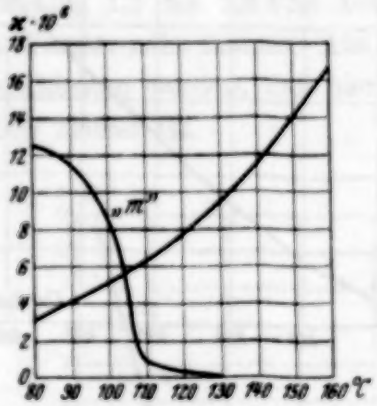


Fig. 11.
Meßspannung 1 Volt, Leitfähigkeit in $\varkappa \cdot 10^5$.

Zusammenfassung.

Ferromagnetisches Fe_2O_3 zeigt bei allen Temperaturen eine im Höchstfall um eine halbe Zehnerpotenz größere Leitfähigkeit als gewöhnliches, paramagnetisches Fe_2O_3. Schon die dunklere Farbe des ferromagnetischen Fe_2O_3 legt den Gedanken nahe, daß ein Unterschied in den Elektronenleitfähigkeiten vorliegt, die neben der ebenfalls vorhandenen elektrolytischen Leitfähigkeit sicher a's solche nachweisbar sind. Die ferromagnetische Form ist braun, die paramagnetische ziegelrot. Der Farbunterschied zwischen beiden Formen ist so deutlich, daß man sogar Zwischenstufen der irreversiblen Umwandlung noch unterscheiden und somit den Oxyden ihre Magnetisierbarkeit ungefähr ansehen kann.

Der von Ghosh erwähnte Leitfähigkeitsunterschied ist sicher viel zu groß. Nach meinen Erfahrungen ist es zweifelhaft, ob es unter seinen Versuchsbedingungen überhaupt möglich ist, über die Leitfähigkeit des

Fe_2O_3 Aussagen zu machen, da bei Zimmertemperatur trotz des von ihm angesetzten Trockengefäßes leicht Wasserspuren im Eisenoxyd zurückbleiben können, die die Leitfähigkeit um viel mehr als den wirklichen Unterschied der beiden Fe_2O_3-Formen verändern können, wie aus Kurve 1a in Kurvenbild 1 zu erkennen ist.

Andere nichtmetallische Ferromagnetika, wie $NiO \cdot Fe_2O_3$, $PbO \cdot Fe_2O_3$ und Cr_5O_9, die stabil sind und einen richtigen Curiepunkt haben, zeigen in der Umgebung des letzteren keine nennenswerten Abweichungen vom normalen Temperaturverlauf der Leitfähigkeit. Nur bei $NiO \cdot Fe_2O_3$ ist ein schwaches Maximum des Temperaturkoeffizienten beobachtet worden[1]).

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

[1]) Bereits Hilpert, der sich eingehend mit der Darstellung von Ferriten beschäftigte, kam zu dem qualitativen Schluß, daß bei diesen Stoffen kein Zusammenhang zwischen Ferromagnetismus und Leitfähigkeit besteht. Ber. d. chem. Ges. **42**, 2248, 1909; Ber. d. D. Phys. Ges. **7**, 293, 1909.

Das Absorptionsspektrum des Rubidiumdampfes.

Von **Snehamay Datta** und **Himansu Sobhan Maitra** in Calcutta (Indien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. März 1931).

1. Einleitung. Bekanntlich ist die Hauptserie der Alkalien in Absorption viel vollständiger als in Emission. Wood[1]) konnte die Absorption von 57 Linien der Hauptserie des Natriums sicherstellen. Bevan[2]) wiederholte die Versuche mit den übrigen Alkalimetallen und konnte die Hauptserie des Kaliums bis zur 24. Linie, die des Rubidiums bis zur 30. Linie und die des Cäsiums bis zur 31. Linie ausdehnen. Der eine von uns[3]) wiederholte den Versuch von Bevan mit Kaliumdampf; er konnte 1. die Zahl der Serienglieder in Absorption von 24 auf 42 vermehren, und 2. die ersten sieben Serienglieder in ihre Komponenten zerlegen (gegenüber fünf in früheren Untersuchungen) und 3. die Absorption der beiden Kombinationslinien $1s - 2d$ und $1s - 3d$ beobachten, deren Auftreten gegen das Auswahlprinzip verstößt.

Angesichts der bei der Wiederholung des Versuches mit Kaliumdampf gemachten Verbesserungen schien sich eine Wiederholung des Versuches mit Rubidiumdampf zu lohnen, besonders, weil der geschätzte Fehler bei dem Versuch von Bevan etwa $\pm 0{,}2$ Å betrug, so daß sich weitgehender Spielraum zur Verfeinerung der vorhandenen Messungen bot.

2. Versuche. Das metallische Rubidium wurde in einem etwa 50 cm langen und 2,5 cm weiten Stahlrohr vermittelst elektrischer Heizung verdampft. Die Enden des Rohres waren mit dünnen Quarzlinsen verschlossen, die mit Siegellack befestigt und durch Wasser gekühlt waren, das durch zwei an den Röhrenenden befindliche Kühlmäntel strömte. Vor dem Erhitzen wurde die Röhre ausgepumpt und während des Versuches durch Regulierung der Heizung der Dampfdruck annähernd konstant gehalten. Als Lichtquelle wurde der weißglühende Krater eines gewöhnlichen Kohlebogens verwendet. Da nur wenig metallisches Rubidium zur Verfügung stand, wurde ein Vorversuch mit einem kleinen Quarzinstrument gemacht, um die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen die höheren Glieder

---

[1]) R. W. Wood, Astrophys. Journ. **29**, 97, 1909; R. W. Wood u. R. Fortrat, ebenda **43**, 73, 1916.

[2]) P. V. Bevan, Phil. Mag. **19**, 195, 1910.

[3]) S. Datta, Proc. Roy. Soc. London (A) **101**, 539, 1922.

Tabelle 1.

Hauptserie des Rubidiums.

	$\lambda_{I.A.}$ (Luft)	ν (Vak.)	$\nu_{ber.}$	$\nu_{beob.} - \nu_{ber.}$
†* (1)	7800,29	12 816,5	. . . .	0,0
	. . .	. . . .	. . . .	. . .
†* (2)	4201,82	23 792,5	. . . .	0,0
	. . .	. . . .	. . . .	. . .
†* (3)	3587,08	27 869,9	. . . .	0,0
	. . .	. . . .	. . . .	. . .
* (4)	3348,72	29 853,6	29 853,92	— 0,32
	. . .	. . . .	. . . .	. . .
* (5)	3228,05	30 969,5	30 969,63	— 0,13
	. . .	. . . .	. . . .	. . .
* (6)	3157,56	31 660,9	31 661,62	— 0,72
	58,12	. . . .	. . . .	. . .
(7)	3112,56	32 118,60	32 118,66	— 0,06
	3112,96	32 114,58	. . . .	. . .
(8)	3081,98	32 437,60	32 437,32	+ 0,28
	3082,46	32 432,25	. . . .	. . .
(9)	3060,42	32 667,50	32 667,81	— 0,31
	. . .			
(10)	3044,24	32 839,22	32 840,14	— 0,92
(11)	3032,01	32 971,84	32 972,23	— 0,39
(12)	3022,52	33 075,35	33 075,87	— 0,52
(13)	3014,98	33 158,05	33 158,52	— 0,47
(14)	3008,86	33 225,56	33 225,56	0,0
(15)	3003,85	33 281,00	33 280,92	+ 0,08
(16)	2999,76	33 326,33	33 326,73	— 0,40
(17)	2996,27	33 365,15	33 365,15	0,0
(18)	2993,30	33 398,23	33 397,91	+ 0,32
(19)	2990,79	33 426,24	33 425,95	+ 0,29
(20)	2988,66	33 450,07	33 450,15	— 0,08
(21)	2986,79	33 471,00	33 471,18	— 0,18
(22)	2985,08	33 490,01	33 489,57	+ 0,44
(23)	2983,74	33 505,22	33 505,74	— 0,52
(24)	2982,41	33 520,15	33 520,03	+ 0,12
(25)	2981,34	33 532,17	33 532,73	— 0,56
(26)	2980,30	33 543,88	33 544,05	— 0,17
(27)	2979,37	33 554,35	33 554,21	+ 0,14
(28)	2978,58	33 563,24	33 563,34	— 0,14
(29)	2977,84	33 571,60	33 571,60	0,0
(30)	2977,23	33 578,40	33 579,06	— 0,66
(31)	2976,56	33 586,00	33 585,84	+ 0,16
(32)	2975,99	33 592,40	33 592,03	+ 0,37
(33)	2975,18	33 598,21	33 597,68	+ 0,53
(34)	2975,01	33 603,50	33 602,67	+ 0,83
(35)	2974,56	33 608,59	33 607,62	+ 0,97
(36)	2974,17	33 613,00	33 612,01	+ 0,99
(37)	2973,76	33 617,63	33 616,05	+ 1,58
(38)	2973,40	33 621,70	33 619,79	+ 1,91

* Messungen, die dem Fowlerschen Report on Series Lines entnommen sind.

† Zur Berechnung der Konstanten verwendet.

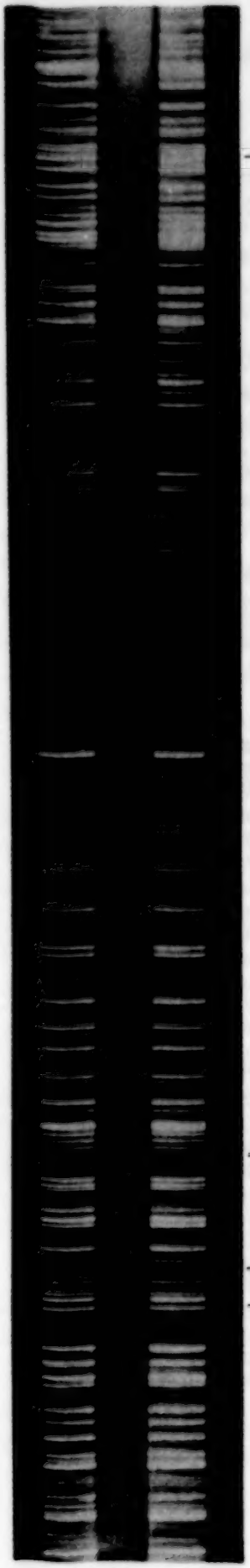


Fig. 1.

absorbiert werden, ohne daß die Linien der früheren Glieder zu sehr an Schärfe verlieren.

Die Messungen wurden wie üblich durch Interpolation zwischen den Eisenlinien bekannter Wellenlängen gemacht.

Die neuen Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Fig. 1 zeigt die Absorption der Hauptserie $m = 5$ bis $m = 38$ bei einem Druck von 40 mm.

3. Gleichmäßigkeit der Serie. Die Serie läßt sich durch die folgende Formel gut darstellen:

$$\pi(m) = 33\,690{,}61 - \frac{109\,736{,}43}{\left(m + 1{,}366\,485 - \frac{0{,}073\,657}{m}\right)^2}.$$

Die Seriengrenze und die Konstanten der Serienformel wurden nach dem Hickschen Schema aus den Linien (1), (2) und (3) berechnet und der bekannte Wert für N auf die Kernmasse korrigiert. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten liegt bis auf wenige Ausnahmen innerhalb der Beobachtungsfehler, die wahrscheinlich nicht größer als 0,01 Å sind. Die Abweichungen der höheren Glieder (32 bis 38) werden als reell angesehen, da die Änderung des Wertes für N infolge irgendeiner Störung oder auch die der Konstanten α und β für höhere m-Werte sehr geringen Einfluß haben.

Die hier gefundenen Abweichungen sind also ganz ähnlich denen, die der eine von uns im Falle des Kaliums gefunden hat, und da ähnliche Abweichungen auch schon früher beim Natrium beobachtet worden sind, kann man die Abweichungen der höheren Serienglieder der Hauptserie als bewiesen ansehen und auch die von einem von uns beim Kalium gegebene

Erklärung, daß nämlich der Zustand des Elektrons wegen des sehr geringen Einflusses des Kerns in irgendeinem der ganz hohen Niveaus (das fast an der Grenze liegt) sich nicht sehr von einem völlig freien Elektron unterscheidet, so daß es beim Zusammenstoß mit anderen freien Elektronen oder Atomen eine überschüssige Energie ($\frac{1}{2}\mu v^2$) aufnehmen kann. Genügt die aufgenommene Energie nicht, um das Atom zu ionisieren oder das Elektron in ein höheres Niveau überzuführen, so wird die ausgestrahlte Energie vergrößert werden, wodurch die Linie nach der kurzwelligen Seite verschoben wird.

4. Absorption der Kombinationslinie $1s - 2d$. Die Absorption der s—d-Kombinationslinie, die den interessantesten Teil der Versuche mit Kaliumdampf darstellte, konnte auch im Rubidiumdampf sichergestellt werden. Hierdurch wird einwandfrei die Verletzung des Auswahlprinzips in Absorption sichergestellt. Die Linien λ 3889 ($1s - 3d$) und λ 5165 ($1s - 2d$) wurden mit einem kleinen Quarzspektrographen photographiert und waren daher nicht aufgelöst, so daß kein Anhalt dafür gewonnen werden konnte, ob das zweite Glied der diffusen Serie einen Satelliten hat oder nicht. Da unser Vorrat an metallischem Rubidium aufgebraucht war, konnte der Versuch nicht mit dem Gitter wiederholt werden.

Zusammenfassung.

1. Die Linien der Hauptserie wurden bis zu $m = 38$ als Absorptionslinien beobachtet und ihre Wellenlänge genau gemessen. Die Seriengleichung zeigt befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten mit Ausnahme der Abweichungen für die letzten paar Linien, wofür eine mögliche Erklärung gegeben wird.

2. Die ersten neun Serienglieder wurden in ihre Komponenten zerlegt, während das in früheren Untersuchungen nur für sechs geschehen war.

3. Es wurde auch festgestellt, daß die Kombinationslinien $1s - 2d$ und $1s - 3d$ absorbiert werden, ein deutlicher Nachweis eines Widerspruches gegen das Auswahlprinzip.

Calcutta, Physics Laboratory, Presidency College,

Schwingungsanalyse der Antimonoxydbanden.

Von **B. C. Mukherji** in Calcutta.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1931.)

Es wurden neue Messungen der Antimonoxydbanden im Bereich zwischen λ 3300 und 6000 ausgeführt. Die Banden wurden in vier Systeme eingeordnet, deren Schwingungskonstanten die folgenden Werte in cm^{-1} haben:

	ν_e	ω_e'	$x'\omega_e'$	ω_e''	$x''\omega_e''$
System *A*	29 749,4	586	6,5	824	5,9
„ *B*	26 600,4	573	4,5	813	3,3
„ *C*	24 317,4	586	6,5	813	3,3
„ *D*	20 655,7	565	3,5	808	3,8

Die für den Grundzustand des Moleküls berechnete Dissoziationswärme beträgt ungefähr 3,5 Volt.

Einleitung. Die Einführung der Quantenideen in die Theorie der Molekülspektren bedeutete einen großen Fortschritt in der Analyse dieser Spektren, die zur Identifizierung und zur Zuordnung der Elektronenniveaus im Molekül führte. Von den Bandenspektren der Oxyde der Elemente der fünften Gruppe des periodischen Systems, nämlich N, P, As, Sb und Bi, sind zwei Bandensysteme des NO[1]) vollständig analysiert worden. Neuerdings hat Petrikaln[2]) versucht, eine Analyse der Banden des Phosphoroxyds durchzuführen. R. Mecke[3]) hat aus den alten Werten von Eder und Valenta[4]) eine Schwingungsanalyse der BiO-Banden gegeben. Eine Analyse der Oxydbanden der übrigen Elemente dieser Gruppe ist jedoch noch nicht versucht worden. Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Ausführung einer Schwingungsanalyse der Antimonoxydbanden.

Für diese Banden waren nur die alten Werte von Eder und Valenta verfügbar. Diese Forscher fanden eine Anzahl Banden in der Gegend von λ 3374 bis 5600, wenn Antimon oder seine Salze in einer Leuchtgas- (oxy-coal) oder Knallgasgebläseflamme verbrannt wurden. Bei der vorliegenden Untersuchung wurden außer diesen Banden noch eine Anzahl neuer beobachtet. Diese wurden in vier Systeme eingeordnet.

---

[1]) F. A. Jenkins, H. A. Barton u. R. S. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 150, 1927.

[2]) A. Petrikaln, ZS. f. Phys. **51**, 395, 1928.

[3]) R. Mecke, Phys. ZS. **28**, 514, 1927.

[4]) Eder u. Valenta, Atlas typischer Spektren, Taf. V und S. 20.

Experimentelle Ausführung. Der Antimonlichtbogen in Luft ergibt ein Bandenspektrum, das sich von λ 3300 bis 6000 ausdehnt. Die untere positive Elektrode des benutzten Lichtbogens war ein ausgebohrter Stab aus eisenfreier Kohle, in welchen vorher reines Antimon von Kahlbaum eingeschmolzen worden war. Die obere Elektrode war ein Kohlestab von ungefähr 3 mm Durchmesser. Es zeigte sich, daß der Bogen gleichmäßig brannte, wenn ihn ein Strom von 2 Amp. aus dem 220 Volt-Gleichstromnetz durchfloß. Die Elektroden des Lichtbogens waren im rechten Winkel angeordnet, und ihre Ebene stand senkrecht zur Achse der Quarzkondensatorlinse, die benutzt wurde, um die Flamme, die den Lichtbogen oberhalb der unteren Elektrode eng umgab, auf den Spalt des Spektrographen abzubilden. Licht von der Spitze der oberen Kohle und von irgendwelchen zufälligen Stromübergängen zur unteren Kohle wurde vom Spalt ferngehalten. Jedoch zeigten auch nach diesen Vorsichtsmaßregeln die Spektrogramme eine starke Entwicklung der CN-Banden, welche darauf zurückzuführen war, daß das Antimon im geschmolzenen Zustand Kohle absorbierte, welche dann im Lichtbogen mitbrannte. Um dies zu vermeiden, wurde schließlich die Kohle der unteren Elektrode durch einen in gleicher Weise durchbohrten Steatitstab ersetzt, der auf einem Eisenstab befestigt war und an die Stelle der unteren Elektrode gesetzt wurde. Mit Hilfe dieser Anordnung wurde die Intensität der Cyanbanden sehr herabgesetzt.

Das Spektrum wurde auf „Illford Process Panchromatic"-Platten mit einem Quarzprismenspektrographen der Littrowtype (Hilger E1) photographiert. Die Dispersion änderte sich von 37 Å pro Millimeter bei $\lambda = 6000$ bis 6,5 Å pro Millimeter bei $\lambda = 3300$.

In den meisten Fällen zeigten die Banden keine scharfen Köpfe und waren bei der benutzten Dispersion nicht völlig aufgelöst. Aber wegen der Dichte der Rotationslinien zeigten sich scheinbare Köpfe, die manchmal den wirklichen Köpfen so nahe sind, daß die Lagebestimmung der letzteren beim Arbeiten unter dem Komparator unsicher wird. Das Auftreten von scheinbaren Köpfen ist vielleicht außerdem durch die Dublettstruktur der Banden bewirkt, die man normalerweise vom SbO-Molekül erwartet.

Die Messungen wurden mit einem Kreuzschlittenkomparator an drei voneinander unabhängigen Platten ausgeführt. Eine genaue Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Messungen konnte jedoch infolge der oben angegebenen Gründe nicht erzielt werden.

Zum Vergleich dienten internationale Eisenbogenlinien. Die gemessenen Wellenlängen wurden unter Benutzung von „Kaysers Tabelle der Schwingungszahlen" in Vakuumwellenzahlen umgerechnet.

Schwingungsanalyse. Die neuen Messungen wurden zur quantenmäßigen Zuordnung der Bandenköpfe benutzt. Wo es nötig war, wurden sie durch alte Werte von Eder und Valenta ergänzt. In den Tabellen sind diese durch Klammern bezeichnet.

Angenommen, daß die Bandenköpfe dicht am Ursprung der Banden liegen, können die Banden eines Systems mit Hilfe einer Formel der folgenden Art dargestellt werden:

$$\nu = \nu_e + \omega_e' (v' + \tfrac{1}{2}) - x'\omega_e' (v' + \tfrac{1}{2})^2, \\ -\omega_e'' (v'' + \tfrac{1}{2}) + x''\omega_e'' (v'' + \tfrac{1}{2})^2,$$

wobei v' und v'' Schwingungsquantenzahlen im oberen und unteren Niveau, beide mit ganzzahligen Werten 0, 1, 2 usw. sind und ω_e' und ω_e'' zu diesen Niveaus gehörige Schwingungsfrequenzen für unendlich kleine Amplitude. ν_e ist das Frequenzintervall zwischen den beiden Elektronenniveaus, die das System hervorrufen.

Die von Brice[1]) beschriebene graphische Methode hat sich als nützlich und einfach in der Handhabung erwiesen, um die Konstanten der Gleichung jedes Systems auszuwerten. Weil zu großen Werten von v' und v'' gehörige Banden fehlen, wurde angenommen, daß $\Delta G_{v+1/2}$ einem linearen Gesetz folgt. Entsprechend gilt die hierfür angegebene empirische Gleichung nur näherungsweise. Die Werte der Bandenköpfe der verschiedenen Systeme, die *A*, *B*, *C* und *D* genannt werden, werden in den Tabellen 1 bis 4 zusammen mit denen von Eder und Valenta angegeben (vgl. auch Fig. 1 und 2). In der Spalte „beob.-ber." werden die Frequenzunterschiede zwischen den beobachteten Bandenköpfen und den aus den folgenden empirischen Gleichungen berechneten vermerkt. Für das System *A*:

$$\nu = 29749{,}4 + 586\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 6{,}5\ (v' + \tfrac{1}{2})^2, \\ - 824{,}3\ (v'' + \tfrac{1}{2}) + 5{,}9\ (v'' + \tfrac{1}{2})^2. \qquad (1)$$

Für das System *B*:

$$\nu = 26600{,}4 + 573\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 4{,}5\ (v' + \tfrac{1}{2})^2, \\ - 813\ (v'' + \tfrac{1}{2}) + 3{,}3\ (v'' + \tfrac{1}{2})^2. \qquad (2)$$

Für das System *C*:

$$\nu = 24317{,}4 + 586\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 6{,}5\ (v' + \tfrac{1}{2})^2, \\ - 813\ (v'' + \tfrac{1}{2}) + 3{,}3\ (v'' + \tfrac{1}{2})^2. \qquad (3)$$

Für das System *D*:

$$\nu = 20655{,}7 + 565\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 3{,}5\ (v' + \tfrac{1}{2})^2 \\ - 808\ (v'' + \tfrac{1}{2}) + 3{,}8\ (v'' + \tfrac{1}{2})^2. \qquad (4)$$

[1]) B. A. Brice, Phys. Rev. **35**, 960, 1930.

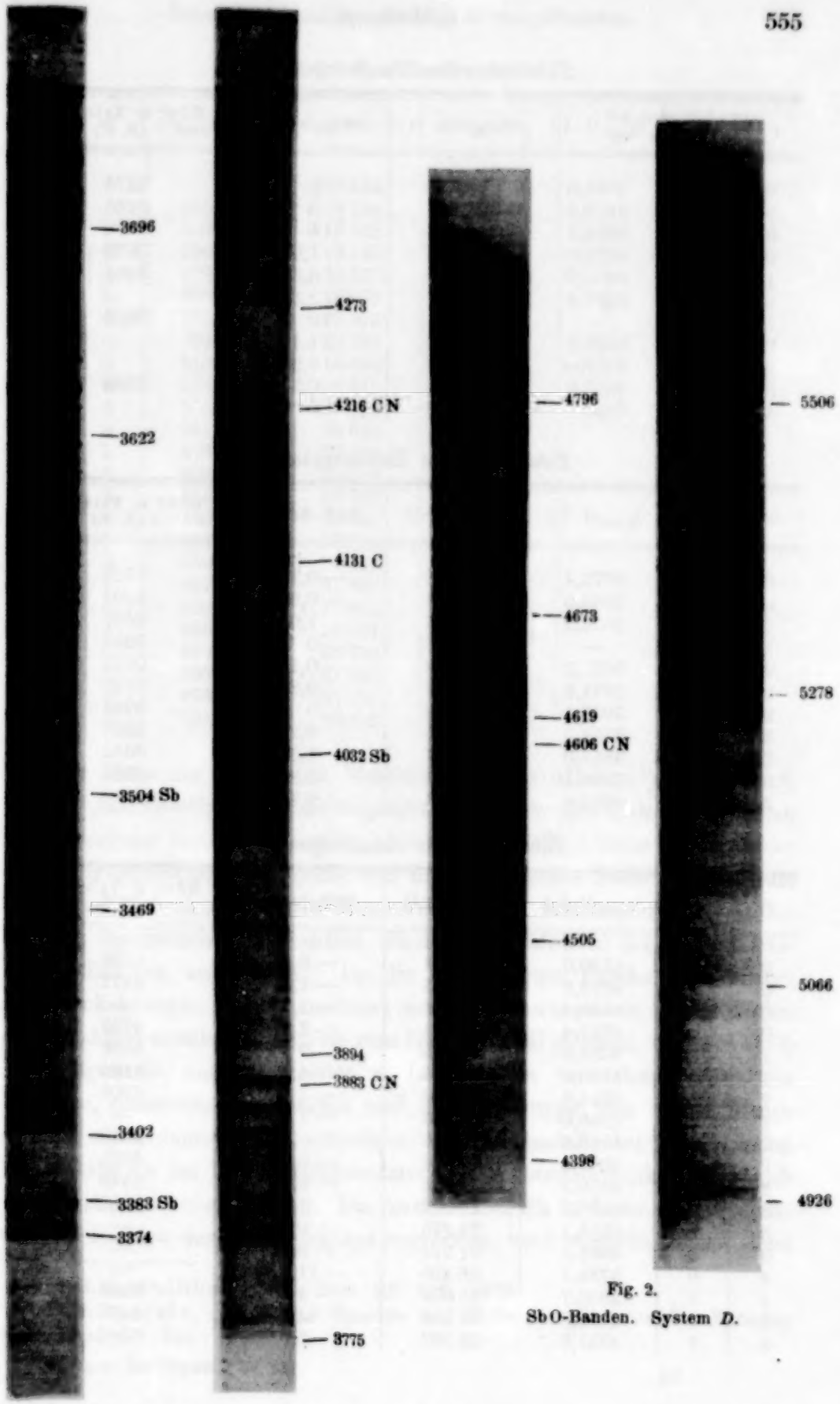


Fig. 1. SbO-Banden. System *A*, *B* und *C*.

Fig. 2.
SbO-Banden. System *D*.

Tabelle 1. Das Bandensystem A.

v'	v''	λ_{Luft} (I. Å.)	ν_{Vac} (cm^{-1})	beob.-ber.	Eder u. Valenta λ (R. S.)
0	0	3374,0	29 630	0	3374
0	1	3469,2	28 817	0	3468
0	2	3568,4	28 016	0	3565
0	3	3672,0	27 225	— 1,9	3670
1	1	3402,0	29 386	— 4,5	3405
1	2	3497,1	28 587	— 2,5	
1	5	—	[26 267]	10	3806
2	1	3337,7	29 952	1,1	
2	2	3430,0	29 146	— 2,9	
3	4	3553,8	28 131	0,5	3565
4	6	3583,1	27 901	0	

Tabelle 2. Das Bandensystem B.

v'	v''	λ_{Luft} (I. Å.)	ν_{Vac} (cm^{-1})	beob.-ber.	Eder u. Valenta λ (R. S.)
0	0	3775,4	26 480	— 0,1	3765
0	1	3894,0	25 673	— 0,8	3894
1	0	3696,5	27 045	1,0	3692
1	2	—	[25 438]	0	3930
2	0	3622,3	27 599	0,1	3615
2	1	3731,2	26 793	0,8	3725
2	3	3967,1	25 200	0	3948
3	0	3552,0	28 145	0,2	3565
3	1	3657,0	27 337	1,8	3653
3	2	3766,3	26 544	5,2	3765
3	4	4004,4	24 965	5,8	4003

Tabelle 3. Das Bandensystem C.

v'	v''	λ_{Luft} (I. Å.)	ν_{Vac} (cm^{-1})	beob.-ber.	Eder u. Valenta λ (R. S.)
0	0	4130,6	24 203	— 0,1	4132
0	1	4273,2	23 395	— 1,8	4272
0	2	4424,4	22 596	— 1,1	—
0	4	4757,4	21 014	— 3,5	4752
1	0	4035,0	24 776	0	4038
1	1	4170,0	23 974	4,3	4162
1	2	4314,8	23 169	— 1,0	4305
1	3	4468,0	22 375	— 1,9	—
2	0	3945,8	25 336	0,1	3948
2	1	4075,6	24 529	— 0,9	4075
2	3	4359,3	22 933	— 3,8	4348
3	1	3986,6	25 077	1,7	3988
3	2	4118,1	24 276	— 0,8	—
3	5	4562,0	21 914	— 3,4	—
4	0	3786,1	26 405	— 11,7	—
4	1	3903,7	25 609	— 1,4	3906
4	5	4451,9	22 456	4,7	4455
5	5	4352,9	22 967	— 5,0	4348

Tabelle 4. Das Bandensystem D.

v'	v''	λ_{Luft} (I. Å.)	ν_{Vac} $(cm^{-1})^*$	beob.-ber.	Eder u. Valenta λ (R. S.)
0	0		[20 534]		—
0	1	5065,9	19 734	0,1	5070
0	2	5277,8	18 942	0,9	5275
0	3	5506.5	18 155	0,2	5501
0	4	5753,0	17 377	— 0,8	—
0	5	6019,0	16 609	0,8	—
1	0	4739,5	21 093	0,7	—
1	1	4926,4	20 293	1,1	4926
1	2	5126,7	19 500	0,9	5127
1	3	5341,9	18 715	2,2	5342
1	4	5574,1	17 935	— 0,8	—
2	0	4619,0	21 644	0,7	4611
2	1	4795,9	20 845	2,1	4800
2	2	4986,6	20 048	— 2,1	4977
2	3	5189,9	19 263	— 0,8	—
2	4	5407,3	18 488	1,2	5420
2	5	5643,4	17 715	— 2,2	—
3	0	4504,6	22 193	4,7	4510
3	1	4673,4	21 392	5,1	4680
3	3	5048,8	19 801	— 6,8	—
3	4	5251,5	19 037	6,2	—
4	0	4398,3	22 730	5,7	4400
4	1	4559,0	21 929	5,1	4455
4	2	4731,7	21 128	— 3,1	—
4	5	5317,1	18 802	3,8	—

Zur Frage des strahlenden Moleküls. R. S. Mulliken[1]) hat gezeigt, daß der Isotopieeffekt in Bandenspektren ein wertvolles Mittel zur genauen Identifizierung des emittierenden Moleküls darstellt. Beim Fehlen einer solchen Feststellungsmöglichkeit wie im vorliegenden Falle ist man, um über die Natur des Strahlers etwas aussagen zu können, auf die Untersuchung der chemischen Reaktion, die für das Auftreten der Banden verantwortlich ist, angewiesen. Da die untersuchten Banden von einem Antimonlichtbogen in Luft emittiert wurden, kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß sie zum Oxydmolekül gehören. S. Barratt[2]) hat festgestellt, daß die meisten in Laboratorien benutzten Proben von Metallen, besonders der zweiten und dritten Gruppe, eine kleine Menge Chlorid als Verunreinigung enthalten. Jedoch besteht bei der Emission im Lichtbogen bei hohen Temperaturen die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Oxydspektrum entwickelt. Die Ansicht, daß die in dieser Arbeit untersuchten Banden dem Antimonoxyd zugehören, wird weiterhin durch einen

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 119, 1925.

[2]) S. Barratt, „Molecular Spectra and Molecular Structure". Faraday Soc. Report S. 761.

Vergleich der ω_e-Werte im oberen und unteren Elektronenzustand mit denen der Oxydmoleküle gleich schwerer Elemente unterstützt.

Diskussion der Ergebnisse. Aus dem Studium der Gleichungen (1) bis (4) ergibt sich, daß die Systeme *A* und *C* ein gemeinsames oberes Niveau haben, während die Systeme *B* und *C* in ihrem unteren Niveau übereinstimmen. Auf dieser Grundlage wird in Fig. 3 ein Schema der Energieniveaus dieser Systeme gegeben.

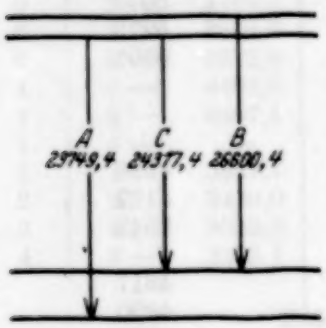


Fig. 3.

Das System *D* jedoch scheint kein gemeinsames Niveau mit diesen Systemen aufzuweisen und kann deshalb nicht in das Niveauschema eingeordnet werden. Versuchsweise kann man das untere Niveau des Systems *A*, das unterste im Diagramm, als den Grundzustand des Moleküls betrachten. Die von diesem Niveau aus berechnete Dissoziationswärme beträgt 3,5 Volt. Entsprechend der zur Berechnung notwendigen weiten Extrapolation gilt dieser Wert nur annäherungsweise.

Der Verfasser freut sich, Herrn Prof. Dr. P. N. Ghosh für die Erleichterungen, die er ihm bei der Ausführung der Arbeit in seinem Institut gewährte, danken zu können.

Calcutta. Applied Physics Laboratory, University College of Science, 92, Upper Circular Road, 11. März 1931.

Zur Frage nach der Natur der spezifischen Eigenschaften molekularer Oberflächenfelder. Die Struktur aktiver Kohlen und die Inversion der Effekte der Adsorptions- und Benetzungswärme. II.

[Ergänzung zu unserem Artikel unter demselben Titel in dieser Zeitschrift[1]).]

Von **B. Iliin** und **J. Simanow** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. April 1931.)

Unsere Debyegramme zeigten die vollständige Identität der röntgenoskopischen Struktur zweier von uns untersuchter Kohlenmodifikationen (hydrophober und quasihydrophiler) und deren scharfen Unterschied gegen Graphit.

Eine wesentliche Ergänzung zu diesem Resultat ist die Feststellung der minimalsten Dosis der Beimischung von echtem Graphit zu unserer hydrophoben Kohle, für welche das Erscheinen von Graphitlinien auf dem Röntgenogramm bereits beobachtet werden kann.

Mit dieser Absicht haben wir den Graphit unserer hydrophoben Kohle in der Menge von 3 Gew.-% (erste Aufnahme in Fig. 1) und in der Menge von 1 Gew.-% (zweite Aufnahme unter vollkommen gleichen Bedingungen) künstlich beigemischt. (Die dritte Aufnahme entspricht unserer unter denselben Bedingungen aufgenommenen hydrophilen Kohle.)

Auf beiden Debyegrammen erschienen die Graphitlinien, welche auf unserer Figur mit Pfeilen markiert sind.

Auf Grund hiervon kann man behaupten, daß sogar, wenn Graphit den von uns untersuchten Kohlen beigemischt ist (die adsorbierende Kohlenfläche ist graphitiert), diese Beimischung jedenfalls weniger als 1% der Gesamtmenge ausmacht.

Wenn wir zulassen, daß der Graphit in Menge von 1% in dünnstmöglicher Schicht, d. h. in monomolekularer Schicht (Schichtdicke $D = 2 \cdot 10^{-8}$ cm), die adsorbierende Oberfläche der graphitierten hydrophilen Kohle verdeckt, so kann man die Größe S_g des graphitierten Teiles der adsorbierenden Oberfläche unserer Kohle nach der Formel

$$g = S_g \cdot D \cdot d$$

[1]) B. Iliin u. J. Simanow, ZS. f. Phys. **66**, 613, 1930.

berechnen, wo g das Gewicht des Graphits für 1 g Kohle (gleich 0,01 g) und d das spezifische Gewicht des Graphits (gleich 2,3) ist:

$$S = \frac{g}{Dd} = \frac{0{,}01}{2 \cdot 10^{-8} \cdot 2{,}3} = 2{,}2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2.$$

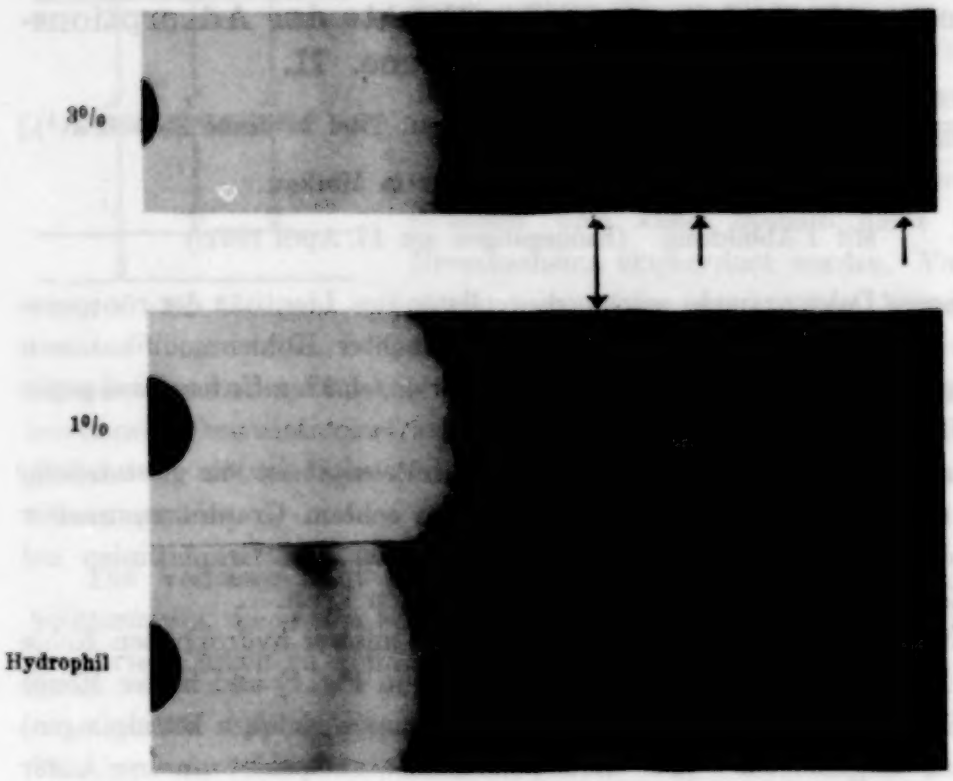


Fig. 1.

Wenn wir die gesamte adsorbierende Oberfläche von 1 g unserer aktiven Kohle S_k in Größenordnung von 10^7 cm^2 annehmen[1]), so ist das Verhältnis des graphitierten Oberflächenteiles zur gesamten Oberfläche

$$\frac{S_g}{S_k} = \frac{2{,}2 \cdot 10^5}{10^7} = 0{,}02,$$

d. h. *wenn 2% der gesamten Oberfläche der hydrophilen Kohle durch die monomolekulare Schicht*[2]) *graphitiert wäre, müßten wir das auf unserem Röntgenogramm bemerken können.*

---

[1]) Wie es z. B. E. Landt (ZS. d. Ver. D. Zuckerind. **79**, 55, 1929) und F. E. Bartell u. Ying Fu (Colloid Symp. Ann. **7**, 1930) annehmen.

[2]) Wenn die Schicht nichtmonomolekular ist, so nimmt der Prozentsatz des röntgenoskopisch aufgedeckten Graphits entsprechend ab.

Es ist allerdings zweifellos, daß die Graphitierung von 2% adsorbierender Kohlenoberfläche (um so mehr die Graphitierung eines kleineren Teiles der Oberfläche) keine qualitative Veränderung der Eigenschaften dieser Oberfläche, welche in der Adsorptions- und Benetzungsinversion ausgedrückt wird, hervorrufen kann.

Demnach ist die Erklärung dieser Effekte durch Graphitierung nicht aufrecht zu erhalten.

Moskau, Laboratorium für Physik und physikalische Chemie des Staatlichen Forschungsinstituts für Baumaterialien.

Ein einfacher Versuch zur Demonstration und Untersuchung des Peltiereffektes.

Von **U. Ph. Lely** in den Haag.

(Eingegangen am 9. Mai 1931.)

Wir setzen einen Stab aus drei gleichen Stücken zusammen (Durchmesser 7 mm, Länge jedes Teiles 10 cm); die beiden Endstücke sind aus Kupfer, das Mittelstück aus Eisen. Schließt man die beiden Enden durch ein leidlich empfindliches Galvanometer, und erhitzt man den Stab unsymmetrisch, so zeigt das Galvanometer einen Strom, dessen Richtung sich mit dem Sinne der Asymmetrie ändert, und dessen Stärke mit der Asymmetrie wächst.

Das Galvanometer wird vom Stabe abgeschaltet, und durch den Stab wird ein Starkstrom von ungefähr 15 Amp. geschickt. Nach Verlauf von 1 oder 2 Minuten wird der Starkstrom abgeschaltet und der Stab sofort mit dem Galvanometer verbunden. Das Galvanometer zeigt einen mit der Zeit abklingenden Strom. Die Umschaltung bewirkt man vorteilhaft mit einer Quecksilberwippe.

Die Joulesche Wärmeentwicklung zufolge des Widerstandes des Stabes spielt für den Galvanometerstrom keine Rolle. Denn die Temperaturverteilung dieser Wärme ist symmetrisch. Der Peltiereffekt dagegen hat ein anderes Resultat. Die eine Lötstelle wird erwärmt, die andere abgekühlt, so daß die Erwärmung unsymmetrisch ist, und demzufolge findet man nach dem Umschalten einen Galvanometerstrom, dessen Richtung entgegengesetzt sein würde, wenn man den Gleichstrom im umgekehrten Sinne durch den Stab geschickt hätte.

Wenn die Symmetrie gut ist, wird die Wiederholung desselben Versuchs mit Wechselstrom statt Gleichstrom im Galvanometerkreis keinen Strom hervorrufen. Mit Wechselstrom derselben Stärke ist die Symmetrie gut zu beurteilen. Kontakte, welche über die kupfernen Endstücke für den Galvanometeranschluß verschoben werden können, schaffen die Möglichkeit, die Symmetrie so gut zu machen, wie man es eben wünscht.

Der Versuch ist desto empfindlicher, je mehr Stücke der zwei Metallarten zu einem Stabe aneinandergefügt werden; der Galvanometerausschlag wächst proportional mit der Zahl der Lötstellen, denn die Peltiereffekte der unterschiedlichen Lötstellen werden alle in ihren Wirkungen

addiert, die Joulesche Wärmeentwicklung jedoch fällt auch hier wieder heraus, weil sie keine Unsymmetrie hervorrufen kann.

Bei den Lötstellen erwärmen oder kühlen die Peltiereffekte den Stab; die Wärme wird durch Wärmeleitung von den wärmeren Lötstellen zu den kälteren geführt. Die thermische Zeitkonstante dieses Geschehens ist ungefähr gleich derjenigen, die man aus dem Abklingen des Galvanometerausschlags herausliest.

Der thermische Widerstand ist der Länge der Stabelemente proportional, die Wärmekapazität ebenso. Die thermische Zeitkonstante ist also proportional dem Quadrat der Länge der Stabteile.

Die zufolge dem Peltiereffekt auftretende thermische Unsymmetrie ist bei unendlich langer Starkstromzuführung durch die Starkstromstärke bestimmt; der anfängliche Galvanometerstrom ist dieser Stärke proportional, falls der Starkstrom genügend lange durch den Stab hindurch geschickt wurde (15 Minuten). Wird der Starkstrom nur während eines kürzeren Zeitabschnittes (z. B. 30 Sekunden) durch den Stab geschickt, so ist der anfängliche Galvanometerstrom der Stromführungszeit proportional.

Je stärker der Stab, desto kleiner sind die Störungen zufolge des Wärmeaustausches mit der Umgebung. Für genaue Untersuchungen werden stärkere Stäbe empfohlen als angegeben.

Auch auf Flüssigkeiten kann die Methode angewendet werden, und der Peltiereffekt kann ganz bequem untersucht werden. Die Resultate werden zuverlässiger sein als diejenigen, welche nach den älteren Methoden gefunden werden, da die Joulesche Wärmeentwicklung fast vollkommen eliminiert wird.

Für die Vorlesung ist der Versuch ausgezeichnet. In einer Minute läßt er sich zusammenstellen, in wenigen Minuten wird er während der Vorlesung ausgeführt, und es ist leicht, das ganze messend zu verfolgen. Der Versuch versagt nie.

Auch für das Praktikum ist der Versuch günstig, die Handhabung ist einfach, und die Umkehrbarkeit des thermisch-elektrischen Geschehens wird auf interessante Weise demonstriert.

Den Haag (*Holland*), Christelijk Gymnasium, Mai 1931.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Intensitätsmessungen im Kupferbogen.

(Erwiderung zur gleichnamigen Bemerkung des Herrn W. B. Nottingham.)

Von **L. S. Ornstein** und **D. Vermeulen** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Juni 1931.)

Nottingham hat in dieser Zeitschrift[1]) Kritik erhoben gegen Bemerkungen, die wir unter obigem Titel[2]) gemacht haben. Unsere Hauptbemerkung war, daß wir es für ausgeschlossen halten, daß im normalen Kupferbogen die Resonanzlinien nicht umgekehrt sind.

Zweitens kam uns der von Nottingham angenommene Mechanismus der Anregung durch sukzessive Anregung der betreffenden Niveaus unwahrscheinlich vor, und seine Gründe scheinen nicht beweisend, gerade wegen der genannten Selbstabsorption.

Als Hauptbeweis für die von ihm postulierte Anregungsweise gibt Nottingham die Art und Weise, wie die Intensität der Linien von der Stromstärke abhängt. Da die Resonanzlinien über zwei Stufen erregt werden, geht ihre Intensität proportional dem Quadrat des Bogenstroms, wie er bei seinen Experimenten zwischen 2 und 8 Amp. auch findet.

Wir haben seine Experimente schon früher mit Hilfe von Quarzdoppelmonochromator, Thermosäule und Relaisgalvanometer wiederholt, und wenn man Logarithmus-Intensität gegen Strom einträgt, erhalten wir die in Fig. 1 reproduzierte Kurve, die bei höherer Stromstärke mit der Nottinghamschen Kurve übereinstimmt, doch bei niedrigem Strom abweicht. Dadurch wird das experimentelle Argument hinfällig, da die Anregungsspannung nicht von der Stromstärke abhängig sein darf.

Nottingham meint durch ein Experiment (S. 829), wobei er zwei Bogen hintereinander stellt, zu zeigen, daß keine Selbstabsorption bei dem von ihm benutzten Bogen vorliegt. Ohne in die Kritik dieser Experimente hineinzugehen, möchten wir durch ein Gegenexperiment zeigen, daß bei dem Kupferbogen, wie Nottingham gebraucht, sicher Selbstabsorption anwesend ist. Dazu haben wir einen Bogen genau gleich dem Nottinghamschen so auf dem Spalt eines Spektrographen abgebildet, daß das Bild des Bogens senkrecht auf dem Spalt steht. Man bekommt dadurch die Linien,

[1]) W. B. Nottingham, ZS. f. Phys. **68**, 824, 1931.
[2]) L. S. Ornstein u. D. Vermeulen, ZS. f. Phys. **64**, 657, 1930.

die von den verschiedenen Schichten eines Bogens ausgesandt werden (teilweise kombiniert), an den verschiedenen Stellen der Platte. Wir haben nun für verschiedene Stellen eines Bogenquerschnitts das Verhältnis für die Resonanzlinien bestimmt und finden, daß dieses Verhältnis beim Bogenstrom 2,5 Amp. im Bogensaum 1 : 2, nahe beim Kern 1 : 1,4 ist. Hiermit ist gezeigt worden, daß unbedingt Selbstabsorption anwesend sein muß, da die Fehler der photographischen Methode, die Nottingham so schwer ins Gewicht legt, jedenfalls nicht imstande sind, ein konstantes Verhältnis in ein systematisch veränderliches Verhältnis umzusetzen.

Durch Arbeiten von Ornstein und Brinkman im hiesigen Institut[1]) ist gezeigt worden, daß für Kohlebogen mit homogenen Kohlen und gefüllten

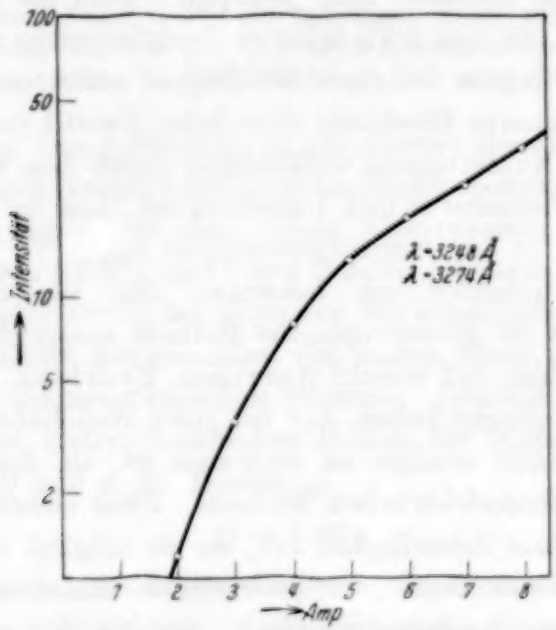


Fig. 1.

Kohlen die Compton-Slepiansche Theorie des Bogens gilt. Es wurde dazu einerseits die Boltzmanntemperatur gemessen, wobei sich herausstellte, daß die Bogen eine sehr hohe Temperatur im Kern (6000° K) und eine viel niedrigere Temperatur im Saum (3000° K) besitzen. Weiter wurde dann durch die Methode der Querabbildung des Bogens auf dem Spektrographenspalt geprüft, ob die Erscheinungen, die nach der Sahatheorie bei diesen hohen Temperaturen zu erwarten sind und die den Grund für die Comptonsche Theorie bilden, wirklich anwesend sind. Es zeigte sich nun, daß im Kern des Bogens in der Tat fast nur die von höheren Niveaus

[1]) L. S. Ornstein und H. Brinkman, Proc. Amsterdam **34**, 498, 1931.

ausgehenden Bogenlinien der Elemente und im besonderen die Funkenlinien ausgesandt werden, während im Saum die niedrigen Bogenlinien ausgesandt werden. Es fragt sich nun, ob für den Kupferbogen ein anderer Mechanismus als für die genannten Bogen vorliegt, und wir wollen zeigen, daß dies keineswegs der Fall ist. In erster Linie war H. Brinkman so freundlich, aus mit Hilfe des großen Gitters des Instituts gemachten Aufnahmen die Temperatur der CN-Banden, die im Kupferbogen anwesend sind, zu messen. Dabei fand er eine Temperatur von etwa 7000° K.

In zweiter Linie haben wir eine Queraufnahme eines Kupferbogens durchmustert. Wenn man nun Linien von etwa gleicher Schwärzung vergleicht, so stellt sich heraus, daß die niedrigen Linien des normalen Dublettspektrums im Kern verstärkt sind, während sowohl die Dublettlinien als die Quartettlinien, die von noch höheren Energieniveaus ausgehen wie die Funkenlinien des Bogens, im Kern des Bogens auftreten.

Dadurch ist unseres Erachtens ohne jeden Zweifel festgelegt, daß der Mechanismus des Kupferbogens vollkommen gleich dem des Kohlebogens ist, daß also die Temperatur und Ionisation der Gase im Lichtbogen eine wesentliche Rolle für den Intensitätstransport zeigen[1]).

Abschließend möchten wir bemerken, daß wir das Urteil, daß Nottingham über die photographische Methode ausspricht, nicht billigen können. Wir glauben, daß sowohl Harrison, Frericks, Hanle, wie die Utrechter Arbeiten gezeigt haben, daß bei guter Handhabung der Methode ihren Resultaten nicht weniger zu vertrauen ist, als denen der thermoelektrischen oder photoelektrischen Methode. Zwar ziehen wir die beiden Methoden wegen ihrer Schnelligkeit vor, wo sie möglich sind; doch wenn man bedenkt, daß nur diejenigen Spektrallinien mit diesen Methoden in empfindlichster Form gemessen werden können, die eine normale Schwärzung in weniger als einer Sekunde geben, so sieht man, daß solange die Empfindlichkeit der weniger umständlichen Methoden nicht vielfach aufgeführt ist, eine große Reihe von Intensitätsproblemen nur mit Hilfe der mit Unrecht angegriffenen photographischen Methode zu lösen ist.

[1]) Wir möchten bemerken, daß auch für einen Wolfram-Wasserstoffbogen gezeigt ist, daß die Intensität der Balmerlinien mit einer Temperatur zu beschreiben ist. L. S. Ornstein, J. G. Eymers u. J. Wouda, Proc. Amsterdam **34**, 505, 1931.

Theorie der Streuung langsamer Elektronen an Atomen.

Von **W. P. Allis** und **P. M. Morse**[1]), zur Zeit in München.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1931.)

Zur Erläuterung des Ramsauereffekts wird die Beugung von Elektronenwellen an Atomen berechnet mit Hilfe einer Reihenentwicklung nach Kugelfunktionen, ähnlich wie sie in der Optik zur Erklärung der Farben kolloidaler Lösungen benutzt wird. Das Atom wird idealisiert als Kern mit einer Elektronenschale. Austausch ist nicht berücksichtigt. Die Wirkungsquerschnittkurven dieses Modells sind Funktionen zweier Parameter β und r_0, β bestimmt den Kurventypus. Die Kurven sind „quasiperiodisch" in diesem Parameter und die Perioden stimmen mit denen des periodischen Systems überein. r_0 bestimmt sowohl die Querschnitts- als auch die Geschwindigkeitsskale. Eine Methode zur Berechnung von β und r_0 für ein beliebiges Atom wird angegeben. Die theoretischen Kurven stimmen mit den experimentellen nach Größe und Form sehr gut überein. Auch die Winkelabhängigkeit wird gut wiedergegeben.

1. Einleitung. Durch Streuung an den Atomen eines Gases (wir sprechen nur von einatomigen Gasen) vermindert ein Elektronenstrom seine Intensität beim Durchgang durch das Gas. Diese Abschwächung wird quantitativ gemessen durch den auf 0° C und 1 mm Quecksilber reduzierten Absorptionskoeffizienten α, oder durch den atomaren Wirkungsquerschnitt Q (definiert durch das Verhältnis des gesamten von einem Atom gestreuten Stromes zur Stromdichte des ursprünglichen Stromes). Drücken wir Q in Einheiten des Quadrats des ersten Bohrschen Radius für Wasserstoff aus, so besteht zwischen Q und α die Beziehung

$$Q = 1{,}02\,\alpha.$$

Der Wirkungsquerschnitt hängt stark von der Geschwindigkeit der Elektronen ab. Diese Abhängigkeit ist sehr verschieden für verschiedene Atome.

Die wellenmechanische Behandlung hat viel Ähnlichkeit mit der gewöhnlichen Theorie der Streuung von Licht an Kolloiden. Bei Vernachlässigung von Austausch und Polarisation vereinfacht sich alles zum Problem der Fortpflanzung einer anfänglich ebenen Welle in einem Medium von konstantem Brechungsindex, dem Teilchen endlicher Größe eingelagert sind, deren Brechungsindex mit dem Abstand vom Mittelpunkt variiert.

Das analoge optische Problem wurde auf zwei verschiedene Arten behandelt: Die Methode von Huyghens, Fresnel und Kirchhoff ist anwendbar, wenn die Lichtwellenlänge klein ist im Vergleich zur Teilchengröße. Die entsprechende quantenmechanische Rechnung (Geschwindig-

[1]) U. S. National Research Fellow.

keiten der gestreuten Elektronen groß gegen die „Bahnbewegung" des schnellsten Elektrons des Atoms[1]) haben Born und Oppenheimer[2]) durchgeführt und einen der vierten Potenz der Elektronengeschwindigkeit proportionalen Wirkungsquerschnitt erhalten.

Die interessantesten Experimente sind aber gerade für den Fall von Elektronen gemacht worden, deren Geschwindigkeiten klein sind im Vergleich zu der der Atomelektronen.

Mie und Debye haben das optische Problem für den Fall behandelt, daß Lichtwellenlänge und Teilchendurchmesser vergleichbar sind. Sie entwickeln die ebene Welle nach Kugelfunktionen und erhalten so den Gesamtwirkungsquerschnitt als Summe von Teilwirkungsquerschnitten, welche den einzelnen Kugelfunktionen entsprechen. Diese Summe konvergiert um so besser, je größer die Wellenlänge ist. Mott und Gordon[3]) haben den quantenmechanischen Fall für ein reines Coulombfeld (bloßer Kern) als Streuzentrum gerechnet, und Faxén und Holtsmark[4]) für einige Fälle Hartreescher Atomfelder. Die letzteren geben gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, aber die verwendete numerische Integration erlaubt keinen allgemeinen Überblick über die auftretenden Erscheinungen.

Experimente liegen in folgenden Gasen vor:

Helium[5]), [6]), [8]), [9]) [10]),	Natrium[6]),	Zink[6]),,	Thallium[6])
Neon[5]), [7]), [8]), [9]), [10]),	Kalium[6]),	Cadmium[6])	
Argon[5]), [6]), [7]), [8]), [9]), [10]),	Rubidium[6]),	Quecksilber[6])	
Krypton[9]), [11])			

Es zeigt sich die interessante Erscheinung, daß die Wirkungsquerschnittskurven von Elementen in der gleichen Spalte des periodischen

---

[1]) C. Möller, ZS. f. Phys. **66**, 513, 1930; vgl. auch F. Distel, Dissertation München, 1931.

[2]) M. Born, Gött. Nachr. 1926, S. 146; J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **32**, 361, 1928.

[3]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **118**, 542, 1928; W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928.

[4]) H. Faxen u. J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **45**, 307, 1928; J. Holtsmark, ebenda **48**, 231, 1928; **52**, 485, 1929; **55**, 437, 1929; **66**, 49, 1930.

[5]) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. (4) **64**, 513, 1921; **66**, 546, 1921.

[6]) R. B. Brode, Phys. Rev. **25**, 636, 1925; Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 134, 1929; Phys. Rev. **34**, 673, 1929; **35**, 504, 1930; **37**, 570, 1931.

[7]) N. Rusch, Phys. ZS. **26**, 748, 1925.

[8]) E. Brüche, Ann. d. Phys. **82**, 912, 1927; **83**, 1066, 1927; **84**, 279, 1927.

[9]) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **3**, 536, 1929; **4**, 91, 1929.

[10]) C. E. Normand, Phys. Rev. **35**, 1217, 1930.

[11]) R. Kollath, Ann. d. Phys. **87**, 259, 1928.

Systems untereinander eine größere Ähnlichkeit aufweisen als diejenigen von Elementen, die verschiedenen Spalten angehören. Die Kurven für Zink, Cadmium und Quecksilber zeigen alle ein wenig ausgesprochenes Minimum bei relativ großen Geschwindigkeiten und steigen dann für kleine Geschwindigkeiten monoton an, soweit Beobachtungen vorhanden sind (d. h. bis etwa 1 Volt). Die Kurven der Alkalien scheinen zu bestehen aus der Überlagerung eines scharfen Maximums in der Gegend des Anregungspotentials über eine sonst gleichmäßig mit fallender Elektronengeschwindigkeit ansteigende Kurve. Die Edelgase haben ein breites Maximum, an das sich in der Richtung nach kleineren Geschwindigkeiten ein starker Abfall anschließt. Auf diesen Abfall folgt bei Argon und Krypton ein Wiederanstieg. In den meisten Fällen ist noch nicht sicher bekannt, ob neben elastischen auch unelastische Stöße mitspielen, doch muß angenommen werden, daß nicht alle diese Kurvencharaktere auf unelastische Stöße zurückgeführt werden dürfen. Die Kurven sind ähnlich denjenigen, die von Mie und Debye für die Intensität des Streulichtes in Abhängigkeit von der Frequenz erhalten wurden. Man kann hiernach erwarten, daß eine analoge quantenmechanische Rechnung diese Kurven erklären könnte.

Die vorliegende Arbeit verwendet die Methode der Reihenentwicklung nach Kugelfunktionen. Die Grundlage bildet ein angenähertes Atomfeld, dessen Einfachheit uns die Berechnung vieler verschiedener Fälle und damit einen allgemeinen Überblick über das Gebiet gestattet. Von den zwei vorkommenden Parametern β und r_0 ändert nur β die Gestalt der Kurven, während r_0 lediglich den Koordinatenmaßstab beeinflußt. Die Parameter werden so gewählt, daß das angenäherte Potentialfeld dem wirklichen Felde des Atoms möglichst gleicht. Die so für verschiedene β erhaltenen Wirkungsquerschnittskurven geben eine Kurvenschar, die alle experimentell bekannten Kurven der verschiedenen Atome enthält.

2. *Allgemeine Betrachtungen.* In einem kugelsymmetrischen Atomfeld kann die Bewegung eines mit der Energie k^2 (ausgedrückt in Einheiten der Ionisationsenergie von Wasserstoff) einfallenden Elektronenstroms durch ein unendliches System von Funktionen ψ_l ($l = 0, 1, 2, \ldots$) dargestellt werden. Jede dieser Funktionen entspricht einer Kugelfunktion. Zur Behandlung unseres Beugungsproblems wählen wir eine Linearkombination dieser Funktionen, die für große Abstände r vom Streuzentrum eine ebene Welle darstellt, der eine ausstrahlende sphärische Welle überlagert ist. Der Wirkungsquerschnitt ist dann das Verhältnis der über die Kugeloberfläche integrierten Intensität der Kugelwelle dividiert durch die Intensität der ebenen Welle. Wegen der Orthogonalität der ψ_l ist dieses Ver-

hältnis eine Summe von Teilquerschnitten Q_l, welche einzeln berechnet werden können.

Wir beschränken uns auf Atomfelder, die für kleine r proportional $1/r$ und für r größer als eine bestimmte Grenze r_0 Null sind (r, r_0 sind in Einheiten des ersten Bohrschen Wasserstoffradius gemessen). Dann haben wir einen verschiedenen analytischen Ausdruck für ψ_l innerhalb und außerhalb von r_0. Das innere ψ_l ist durch die Bedingung des Endlichbleibens am Nullpunkt bestimmt. Das äußere ψ_l ist bestimmt durch die Bedingung der Übereinstimmung in Wert und Ableitung mit dem inneren für $r = r_0$.

Setzen wir

$$\psi_l = P_l(\cos\Theta)\,\Phi_l(r)/r,$$

wo P_l die Kugelfunktion l-ter Ordnung darstellt, so ist Φ_l durch

$$\Phi_l'' + (k^2 + V - l(l+1)/r^2)\,\Phi_l = 0 \tag{1}$$

bestimmt. V ist das Potentialfeld, in dem das Elektron sich bewegt, (ebenfalls in Einheiten des Ionisierungspotentials von Wasserstoff).

Der äußere Teil der Funktion muß der Gleichung (1) für $V = 0$ genügen, und ist daher

$$(r \geqq r_0) \quad \Phi_l = \sqrt{\frac{\pi k r}{2}}\,[C_l J_{l+1/2}(kr) + D_l J_{-l-1/2}(kr)]. \tag{2}$$

Die Formeln für die Ableitungen der Besselschen Funktionen ergeben

$$r\frac{d\Phi_l}{dr} = -l\Phi_l + kr\sqrt{\frac{\pi k r}{2}}\,[C_l J_{l-1/2}(kr) - D_l J_{-l+1/2}(kr)].$$

Die Kontinuitätsforderung im Punkt $r = r_0$ liefert daraufhin

$$g_l = x\,\frac{C_l J_{l-1/2}(x) - D_l J_{-l+1/2}(x)}{C_l J_{l+1/2}(x) - D_l J_{-l-1/2}(x)}. \tag{3}$$

Die Abkürzung g_l bedeutet

$$g_l = r_0\Phi_l'(r_0)/\Phi_l(r_0) + l, \tag{4}$$

ausgewertet für das innere Φ_l. g_l ist die einzige Eigenschaft des inneren Φ_l, welche gebraucht werden wird.

$$x = kr_0 = 2\pi r_0/\lambda.$$

x bedeutet also den Umfang des Atoms, in de Broglieschen Wellenlängen der einfallenden Elektronenwelle gemessen; für ein bestimmtes Atom ist x der Geschwindigkeit der Elektronen proportional. Aus (3) berechnet man

$$\frac{D_l}{C_l} = \frac{x J_{l-1/2}(x) - g_l J_{l+1/2}(x)}{x J_{-l+1/2}(x) + g_l J_{-l-1/2}(x)}. \tag{5}$$

Da die Besselschen Funktionen halbzahliger Ordnung sich durch Produkte von Polynomen und trigonometrische Funktionen ausdrücken lassen, können wir statt (5) schreiben:

$$(-1)^l \frac{D_l}{C_l} = \frac{a_l \cos x + b_l \sin x}{a_l \sin x - b_l \cos x} = \operatorname{tg} \delta_l, \tag{6}$$

wenn a_l und b_l die folgenden Polynome bedeuten:

$$\left.\begin{array}{ll} a_0 = -x, & b_0 = g_0, \\ a_1 = -g_1, & b_1 = (g_1/x) - x, \\ a_2 = -3\,(g_2/x) + x, & b_2 = (g_2/x^2)\,(3 - x^2) - 1, \\ a_3 = -(g_3/x^2)\,(15 - x^2) + 3, & b_3 = 3\,(g_3/x^3)\,(5 - x^2) - (3 - x^2)/x \\ \cdots\cdots\cdots\

Die Intensität des in der Richtung Θ gegen den Primärstrahl gestreuten Elektronenstroms pro Raumwinkeleinheit ist gegeben durch das mit r^2 multiplizierte Amplitudenquadrat der ausstrahlenden sphärischen Welle dividiert durch das Amplitudenquadrat der ebenen Welle (hier bereits gleich Eins gesetzt).

$$\frac{1}{4k^2}|F(\Theta)|^2 = \frac{1}{k^2}\sum_{l,l'=0}^{\infty}(2l+1)(2l'+1)P_l P_{l'}\sin\delta_l\sin\delta_{l'}\cos(\delta_l-\delta_{l'}). \quad (9)$$

Der totale Wirkungsquerschnitt wird aus (9) durch Integration über die Kugeloberfläche erhalten:

$$Q = \sum_l Q_l \qquad Q_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l.$$

Wir setzen

$$Q_l = 4\pi r_0^2\, q_l$$

und haben

$$q_l = (2l+1)\left(\frac{\sin\delta_l}{x}\right)^2 = \frac{2l+1}{x^2}\,\frac{(a_l\cos x + b_l\sin x)^2}{a_l^2+b_l^2}. \quad (10)$$

Die q_l haben den Vorteil vor den Q_l, daß sie nur von x und g_l abhängen. Für kleine Werte von x können die q_l durch die ersten Terme ihrer Entwicklung nach x dargestellt werden:

$$\left.\begin{aligned} q_0 &= \left(\frac{1}{g_0}-1\right)^2 - \left(\frac{1}{g_0}-1\right)\left[\frac{2}{g_0}-\left(\frac{1}{g_0}-1\right)^3\right]\frac{x^2}{3}+\cdots \\ q_1 &= 3\left(\frac{1}{g_1}-\frac{1}{3}\right)^2 x^4+\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ q_l &= (2l+1)\left[\frac{1}{g_l}-\frac{1}{(2l+1)}\right]^2\frac{x^{4l}}{[1\cdot3\cdot5\cdots(2l-1)]^4}+\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Man sieht, daß für sehr kleine x-Werte q_0 der einzige wichtige Teilquerschnitt ist, und dieser kann wegen der Abhängigkeit von g_0 sämtliche Werte zwischen Null und ∞ annehmen. Für größere x-Werte muß der genaue Ausdruck (10) zur Berechnung von q_l benutzt werden. Im übrigen zeigen die Gleichungen (11), daß wir in der Tat das in der Einleitung gesteckte Ziel erreicht haben: Unsere Entwicklung schreitet nach *aufsteigenden* Potenzen von x fort; sie konvergiert um so besser, je *größer* die Wellenlänge ist, im Gegensatz zu dem umgekehrten Bornschen Näherungsverfahren.

Aus Gleichung (1) folgt, daß für Werte von $l(l+1)/r^2$, die groß gegen k^2+V sind, Φ_l proportional mit r^{l+1} wird und g_l sich stark dem Wert

$2l+1$ annähert. Dann wird der erste Term in der Entwicklung von q_l in Gleichung (11) zu Null. Das ist zu erwarten, denn für V viel kleiner als $(2l+1)/r^2$ unterscheidet sich die Gleichung (1) sehr wenig von der Besselschen Differentialgleichung. Daher wird Φ_l nicht stark von $\sqrt{\frac{\pi kr}{2}}\, J_{l+1/2}(kr)$ abweichen, und daher C_l viel größer als D_l sein, was wiederum kleine q_l bewirkt.

3. Diskussion. Wir wollen jetzt versuchen, einen Überblick darüber zu erhalten, wie die g_l vom Potentialfeld V abhängen. Setzen wir

$$p_l^2 = k^2 + V - l(l+1)/r^2,$$

so wird Gleichung (1)

$$\Phi_l'' + p_l^2 \Phi_l = 0.$$

Wenn nun $r p_l'/p_l$ eine kleine Größe ist, so ist[1]) $\left(\frac{1}{\sqrt{p_l}}\right) \sin\left(\int p_l\, dr\right)$ eine angenäherte Lösung. Dabei ist das Integral zwischen Grenzen zu nehmen, die den Nullstellen von p_l entsprechen. Für $l = 0$ sind diese Grenzen Null und r, und daher ist

$$g_0 = p_0(r_0)\, r_0 \operatorname{ctg}\left(\int_0^{r_0} p_0\, dr\right) \tag{12}$$

ein angenäherter Wert für g_0. Wenn daher k, V oder r_0 so weit anwachsen, daß das Integral um den Betrag π vergrößert wird, so erhält die Funktion Φ_0 einen Knoten mehr im Gebiet $0 < r < r_0$. g_0 hat währenddessen alle seine Werte durchlaufen und ist zu seinem Anfangswert zurückgekehrt. Atome, bei denen die Werte von $\int_0^{r_0} p_0 dr$ sich um Vielfache des Betrages π unterscheiden, werden daher gleiche q_0-Werte haben.

Für l-Werte größer als Null hat man nur über diejenigen Gebiete zu integrieren, wo p_l positiv ist: zwischen r_1 und r_0 oder r_2 (Fig. 1). Es gilt daher angenähert

$$g_l = p_l r_0 \operatorname{ctg}\left(\int_{r_1}^{r_0 \text{ oder } r_2} p_l\, dr + \omega_l\right) + l. \tag{12a}$$

Ist $k^2 + V$ so klein, daß p_l überall negativ ist, so erhält man, wie am Ende von Nr. 2 schon ausgeführt ist, ein g_l, das q_l sehr klein werden läßt. Oberhalb eines bestimmten Grenzfeldes aber wird g_l quasi periodisch in $\int p_l\, dr$

[1]) H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **39**, 828, 1926; O. K. Rice, Phys. Rev. **35**, 1538, 1930.

mit der Periode π, dasselbe gilt von q_l. Dieses Grenzfeld ist um so höher, je größer der Wert von l ist.

Wenn wir die wirklichen Potentialfelder der Atome nach ihrer Kernladung N anordnen, so erwarten wir, daß bei leichten Atomen nur der

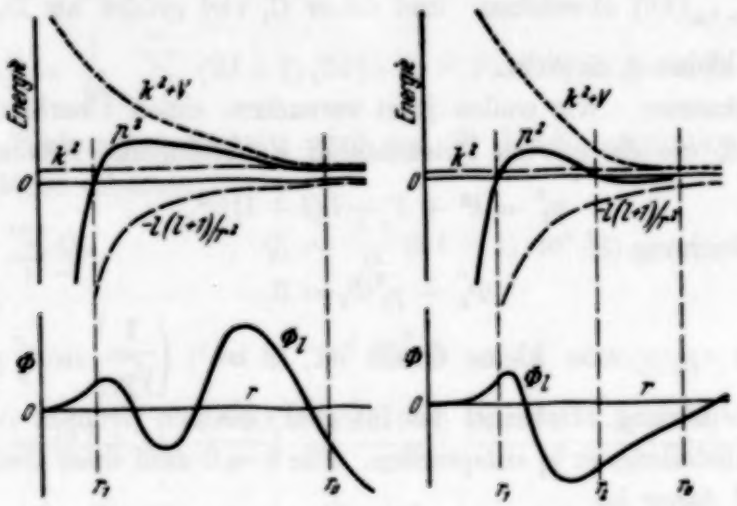


Fig. 1.

Teilquerschnitt q_0 eine Rolle spielt. Die q_0-Kurve wird mit wachsendem N ihre Form stark verändern. Bei einem bestimmten N-Wert wird sie aber wegen der Periodizität in $\int_0^{r_0} p_0 dr$ wieder ihre ursprüngliche Gestalt annehmen. Jetzt hat aber bereits der Teilquerschnitt q_1 Bedeutung gewonnen, und der totale Wirkungsquerschnitt ist die Summe der beiden. Mit weiter wachsenden N werden q_0 und q_1 weiter eine Periode durchlaufen. Nach dieser Periode wird in entsprechender Weise der Teilquerschnitt q_2 merkbar geworden sein, usw.

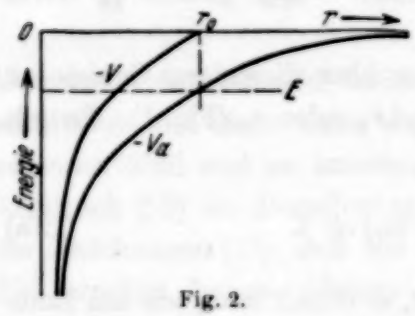


Fig. 2.

Können wir jetzt zeigen, daß die Quasiperiodizität der Wirkungsquerschnitte den Perioden des periodischen Systems der Elemente entspricht, so haben wir eine Erklärung gefunden, warum ähnliche Atome ähnliche Wirkungsquerschnittskurven aufweisen. Die Identität dieser beiden Periodizitäten kann folgendermaßen verständlich gemacht werden: In Fig. 2 stellt $-V_a$ das Potentialfeld dar, in dem sich das Valenzelektron des Atoms bewegt. Der entsprechende p-Wert sei $p_a = E + V_a - \lambda(\lambda+1)/r^2$.

Seine Wellenfunktion hat $n - \lambda - 1$ Knoten in r. Die Ladungsverteilung des Valenzelektrons kann roh erfaßt werden durch die Oberflächenladung einer Kugel vom Radius r_0, der bestimmt ist durch $E + V_a = 0$. In dieser Annäherung ist das Potentialfeld, in dem das gestreute Elektron sich bewegt, Null für $r \geqq r_0$ und $-E - V_a$ für $r \leqq r_0$. Seine p-Werte für $r \leqq r_0$ sind daher $p_l = k^2 + E + V_a - l(l+1)/r^2$. Man sieht daraus, daß für $l = \lambda$ und $k = 0$ die Wellenfunktion des gestreuten Elektrons mit der des Valenzelektrons übereinstimmt. Nun haben aber Zener und Slater[1]) gezeigt, daß die Form des äußeren Teiles der Wellenfunktion eines Elektrons stärker durch die Anzahl von Elektronen in der äußersten Schale beeinflußt wird, als durch die Anzahl in den inneren Schalen. Das heißt aber nichts anderes, als daß für $k = 0$ die Wellenfunktion des gestreuten Elektrons an der Oberfläche ähnlicher Atome ähnlich ist. Für kleine k werden dann auch die Wirkungsquerschnittskurven ähnlicher Atome ähnlich sein.

4. Berechnung des Wirkungsquerschnitts für ein einfaches Modell. Um dies an einem einfachen Modell zu zeigen, wählen wir das Feld eines Z-fach geladenen Kerns, der von Z Elektronen umgeben ist. Die Ladung der letzteren denken wir uns über eine Kugelfläche vom Radius r_0 gleichmäßig verteilt. Ein solches Modell wurde von Lucy Mensing[2]) bereits diskutiert. Die Berechnungen hingegen hat sie nicht vollständig durchgeführt. Das Feld wird beschrieben durch

$$V = \begin{cases} 2Z\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) & \text{für } r \leqq r_0, \\ 0 & \text{für } r \geqq r_0. \end{cases} \tag{13}$$

Setzen wir

$$\varrho = 2r\sqrt{\left(\frac{2Z}{r_0}\right) - k^2},$$

$$\sigma = \frac{Z}{\sqrt{\left(\frac{2Z}{r_0}\right) - k^2}},$$

so muß der innere Teil von Φ_l der Gleichung

$$\Phi_l'' + \left(\frac{\sigma}{\varrho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right)\Phi_l = 0 \tag{14}$$

genügen. Die im Nullpunkt endliche Lösung von (14) ist:

$$\Phi_l = \varrho^{l+1} e^{-\varrho/2} L_{\sigma+l}^{2l+1}(\varrho), \tag{15}$$

[1]) C. Zener, Phys. Rev. (2) **36**, 51, 1930; J. C. Slater, ebenda (2) **36**, 57, 1930.

[2]) L. Mensing, ZS. f. Phys. **45**, 603, 1928.

L bedeutet hierin die Laguerresche Funktion

$$L_{\sigma+l}^{2l+1}(\varrho) = 1 + \frac{l+1-\sigma}{1!\,(2l+2)}\,\varrho + \frac{(l+1-\sigma)\,(l+2-\sigma)}{2!\,(2l+2)\,(2l+3)}\,\varrho^2 + \cdots \quad (16)$$

Für ganzzahlige σ bricht die Reihe ab und wir erhalten ein Laguerresches Polynom. Aus (15) lassen sich die g_l als Funktionen der σ und ϱ_0 ausrechnen. Wir wählen aber stattdessen die Argumente x und β, wo β durch

$$\beta^2 = Z r_0/2 \quad (17)$$

definiert ist und ein Maß der Atomgröße darstellt. Die Funktion rV ist eine gerade Linie, und β^2 ist die von dieser Linie und den Koordinatenachsen begrenzte Fläche. Es gilt dann

$$\varrho_0 \sigma = 4\beta^2,$$
$$\varrho_0/\sigma = 4 - x^2/\beta^2.$$

Die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von Geschwindigkeit und Atomform stellen wir daher am besten als Abhängigkeit von x und β dar. Ihr Verlauf bei sich änderndem β und festgehaltenem x muß dann die oben geschilderte Periodizität zeigen.

Die angenommene Funktion V gibt uns

$$\int_0^{r_0} p_0\,dr = \pi\sigma + x - \sigma \sin^{-1}\left(\frac{x}{\sigma}\right).$$

Daraus sieht man, daß für kleine Werte von x der Wirkungsquerschnitt quasiperiodisch ist in β mit der Periode 1. Fig. 3 stellt diese Periodizität für $l = 0, 1, 2, 3$ dar. Man beachte, daß q_0 im ganzen gezeichneten Gebiet für β von Bedeutung ist, und daß q_1, q_2 usw. jeweils ein bzw. zwei usw. Perioden später Bedeutung erlangen. Eine weitere interessante Eigenschaft ergibt sich am besten aus der Betrachtung der q_2-Kurven in Fig. 3: Stellen wir nämlich die q_2 als Funktion von x dar, so verschiebt sich die Stelle ihres Maximums x_m mit langsam anwachsendem β nach kleineren Werten hin und der Wert des Maximums wächst gleichzeitig an. So hat die q_2-Kurve (als Funktion von x) für $\beta = 2{,}4$ ihr Maximum bei $x = 3$, für $\beta = 2{,}6$ ein stärkeres Maximum bei $x = 2$, und für $\beta = 2{,}8$ eine scharfe Spitze bei $x = 1$. Die Maxima werden zu immer schärferen Spitzen und schieben sich näher gegen $x = 0$ heran, wo das Maximum verschwindet. Von da ab gehört es offenbar dem Atominnern an und wird zu einem Quantenzustand negativer Energie des durch Bindung des äußeren Elektrons

entstandenen Atomions[1]). Dieselbe Entwicklung findet in jeder Periode statt.

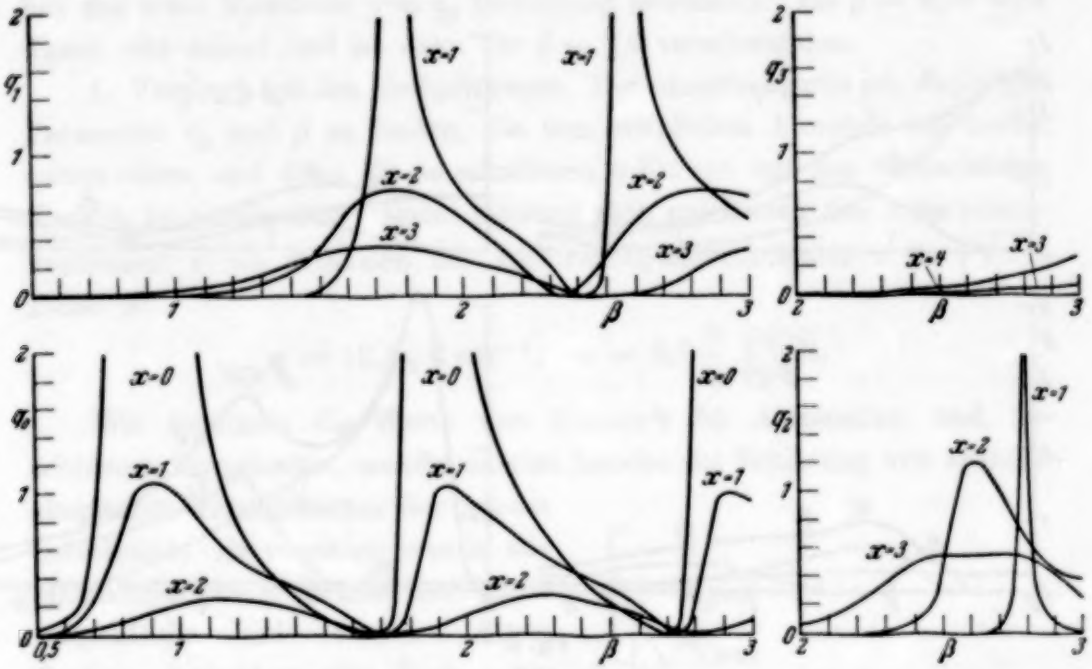


Fig. 3.

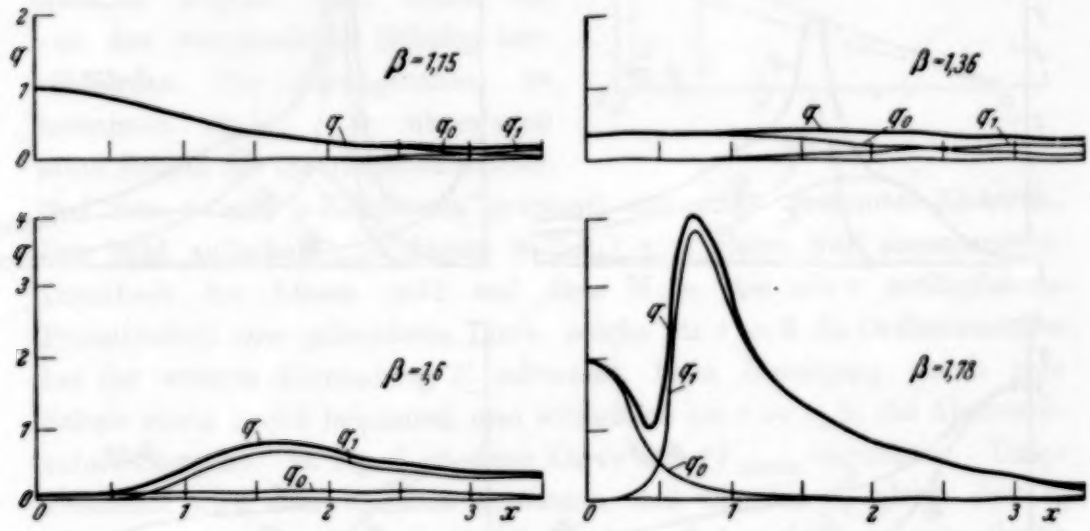


Fig. 4.

Die Fig. 4, 5 und 6 zeigen typische Fälle von Teilquerschnitten und Gesamtquerschnitten in Abhängigkeit von x für Werte von β zwischen 1 und 3. Die Periodizität des Wirkungsquerschnitts in β zeigt sich an der

[1]) Diese Maxima entsprechen dem „virtuellen Quantenzustande" von G. Beck (ZS. f. Phys. **62**, 331, 1930). Er glaubte aber unrichtigerweise, daß gerade an diesen Lagen Minima der Wirkungsquerschnitte sich befinden werden.

Gleichheit der Kurven für $\beta = 2$ und 3, oder für $\beta = 1{,}78$ und $2{,}78$ usw. Man sieht, daß es nicht immer die gleichen q_l sind, welche die Ähnlichkeit

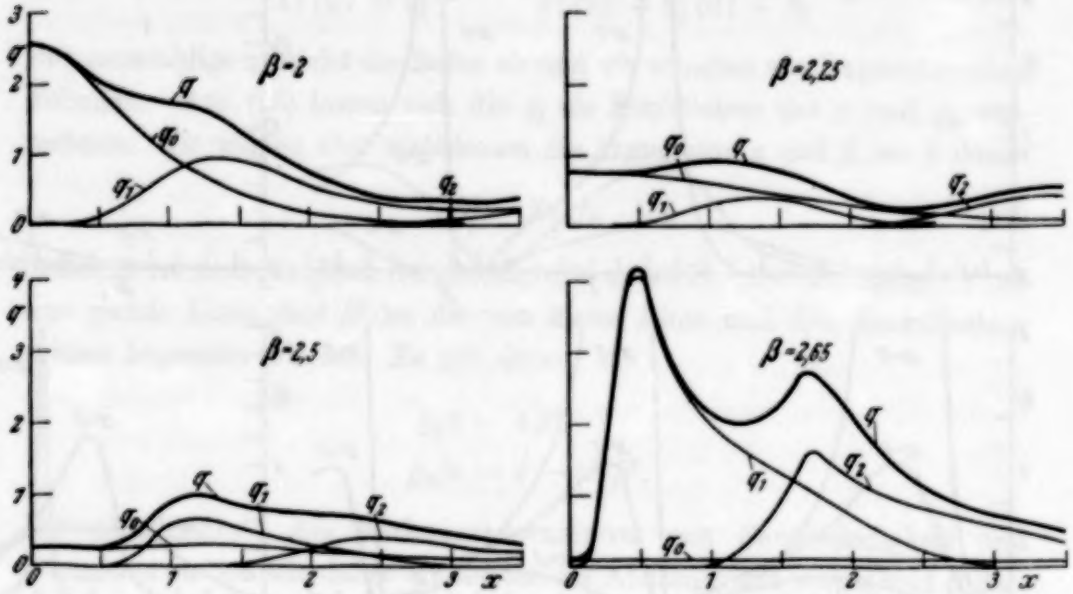


Fig. 5.

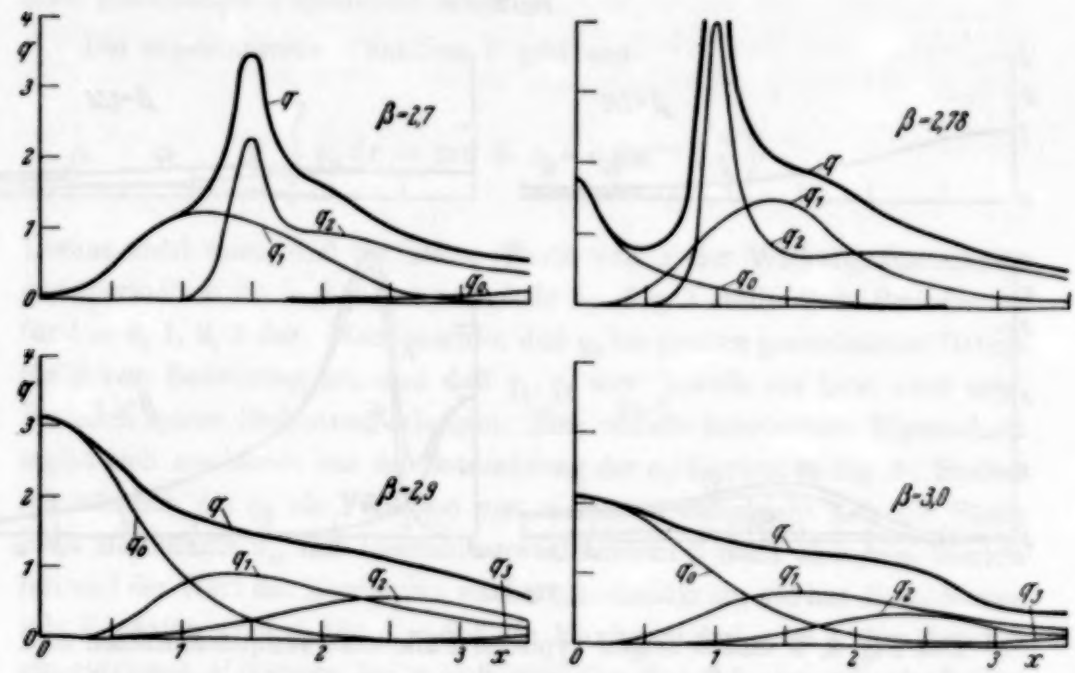


Fig. 6.

der sich um eine Periode in β unterscheidenden q hervorrufen. Ferner erkennt man die Bewegung der Maxima: Z. B. hat die q_1-Kurve für $\beta = 2{,}5$ ihr Maximum bei $x = 1{,}1$. Bei $\beta = 2{,}65$ hat sich das Maximum bereits

nach $x = 0{,}5$ verschoben und ist höher und schärfer geworden. Wird $\beta = 2{,}7$, so ist dieses Maximum bereits verschwunden, aber inzwischen hat das erste Maximum von q_2 Bedeutung gewonnen. Bei $\beta = 2{,}78$ wird dieses sehr scharf und ist dann für $\beta = 2{,}9$ verschwunden.

5. Vergleich mit den Beobachtungen. Der nächste Schritt ist, diejenigen Parameter r_0 und β zu finden, die dem wirklichen Atomfeld am besten entsprechen, und dann die so erhaltenen q-Kurven mit den beobachteten Kurven zu vergleichen. Dabei zeichnet man am besten den Absorptionskoeffizient α als Funktion der Elektronengeschwindigkeit u (in $\sqrt{\text{Volt}}$). Dann ist

$$\alpha = 12{,}5\, q r_0^2\, \text{cm}^{-1}; \quad u = 3{,}7 \frac{x}{r_0} \sqrt{\text{Volt}}.$$

Wir benutzen die Werte von Slater[1]) für Atomradien und Abschirmungskonstanten, welche er zum Zwecke der Erklärung von spektroskopischen Eigenschaften der Atome berechnete. Er vereinigt jeweils alle Elektronen einer Schale auf einer Kugelfläche und berechnet deren Radius. Außerdem gibt Slater bestimmte Regeln, nach denen die von den verschiedenen Schalen herrührenden Abschirmungszahlen zu berechnen sind. Wir übertragen seine Regeln für eindringende Bahnen (bei ihm s- und p-Elektronen genannt) auf unser gestreutes Elektron. Das Feld außerhalb des Atoms ($r \geqslant r_0$) wird gleich Null angenommen. Innerhalb des Atoms wird auf diese Weise das mit r multiplizierte Potentialfeld eine gebrochene Linie, welche für $r = 0$ die Ordinatenachse bei der wahren Kernladung N schneidet, beim Durchgang durch jede Schale einen Knick bekommt, und schließlich bei $r = r_0$ in die Abszissenachse übergeht. In Fig. 7 ist diese Kurve mit rV_{Slater} bezeichnet. Unser Potential wird nun dadurch bestimmt, daß wir das r_0 gleich dem r_0 Slaters setzen, und β^2 gleich der Fläche zwischen Slaters gebrochener Linie für rV und den Koordinatenachsen machen. Die Werte von β und r_0 für einige Atome, an denen Messungen vorliegen, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

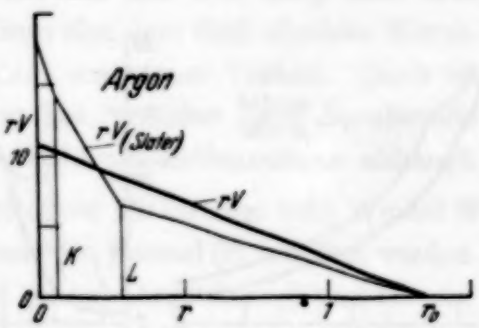


Fig. 7.

Die Tatsache, daß die β der Edelgase sich jeweils um ungefähr 1 unterscheiden, stützt unsere Bestimmungsregel von β. An Lithium liegen leider

[1]) J. C. Slater, l. c.

Tabelle 1.

Atom	β	r_0	Atom	β	r_0
			Helium	0,77	0,6
Lithium	1,36	2,3	Neon	1,73	0,7
Natrium	2,54	4,1	Argon	2,68	1,3
Kalium	3,51	6,1	Krypton	3,66	1,7
Zink	3,77	3,1	Gallium	3,75	2,7

keine Messungen vor. Wir erwarten eine sehr flache Kurve, die etwa derjenigen für $\beta = 1{,}36$ in Fig. 4 gleicht. In Fig. 8 sind die berechneten Kurven für Helium, Neon, Argon und Natrium ausgezogen und die Beobachtungen gestrichelt eingezeichnet. Die β und r_0-Werte sind gegen Tabelle 1 ein wenig geändert worden, um eine bessere Übereinstimmung zu erzielen. Man beachte, daß diese erforderliche Änderung, wie aus dem Vergleich der

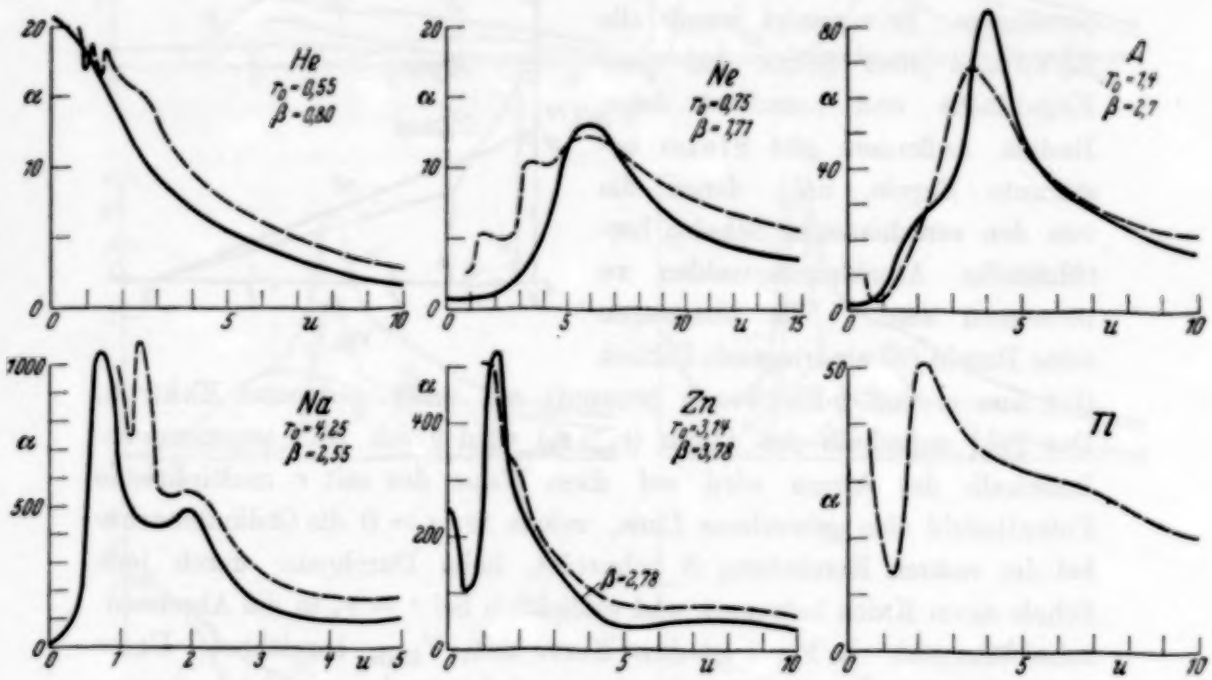


Fig. 8.

Fig. 8 mit Tabelle 1 zu ersehen ist, jedesmal sehr klein ist und daß sie bei der Empfindlichkeit des Kurvenverlaufs gegen solche Änderungen ziemlich eindeutig festgelegt ist. Versucht man übrigens durch Wahl von r_0 etwa die Abszissen der beobachteten und der berechneten Maxima zur Koinzidenz zu bringen, so ändert man zugleich mit dem Abszissenmaßstab auch den Ordinatenmaßstab ab, und zwar im umgekehrten Sinne

wie jenen. Man kann also nicht bei einem gegebenen Kurventypus die Maxima willkürlich zur Deckung bringen.

Die beobachtete Kurve für Natrium zeigt ein nach der vorliegenden Rechnung nicht zu erwartendes Maximum beim Ionisationspotential. Dieses wird wohl durch die unelastischen Stöße zu erklären sein, die wir hier nicht berücksichtigt haben.

Bei dem ziemlich großen β-Wert für Zink würde unsere Rechnung zu umständlich werden. Die Ähnlichkeit der Kurven für $\beta = 1{,}78$ und 2,78 läßt uns aber eine ebensolche Ähnlichkeit zwischen denen für $\beta = 2{,}78$ und 3,78 erwarten. Daher vergleichen wir (Fig. 8) die Kurve $\beta = 2{,}78$ und $r_0 = 3{,}14$ mit Zink und erhalten dadurch eine befriedigende Übereinstimmung.

Thallium ist das schwerste Element derjenigen Spalte des periodischen Systems, in der Gallium steht. Gallium hat aber ein β nahe dem von Zink. Daher erwarten wir für Thallium eine dem Zink ähnliche Kurve. Die experimentelle Kurve liegt unter dem erwarteten Verlauf. Doch ist Brode, der die Messungen durchgeführt hat, unsicher über die absolute Größe der beobachteten α, die von Dampfdruckbestimmungen abhängt.

Die Abhängigkeit der Zahl der gestreuten Elektronen vom Winkel Θ kann durch Einsetzen unserer berechneten δ_l in Formel (9) erhalten werden. Dies ist für den Fall $\beta = 2{,}7$; $r_0 = 1{,}4$ (unsere Argonkurve) und für diejenigen Geschwindigkeiten geschehen, bei denen Messungen der Winkelabhängigkeit der Zerstreuung vorliegen[1]). Das Resultat der Rechnung ist zusammen mit den experimentellen Werten in Fig. 9 angegeben. Da Bullard und Massey nur relative Werte angeben können, blieb ein einziger Proportionalitätsfaktor für alle Kurven unbestimmt. Dieser wurde so gewählt, daß die Übereinstimmung möglichst gut wird.

Man sieht, daß die Übereinstimmung für große Geschwindigkeiten überraschend gut ist. Die Abweichung bei kleineren Geschwindigkeiten kann wahrscheinlich auf die Vernachlässigung der Polarisation geschoben werden. Ein etwas größeres q_0 bei den kleineren Geschwindigkeiten bringt die berechneten Kurven in gute Übereinstimmung mit den experimentellen Punkten. Eine theoretische Behandlung des Polarisationseffekts zeigt, daß seine hauptsächliche Wirkung in einer Änderung von q_0 bei kleinen Geschwindigkeiten besteht.

---

[1]) C. E. Bullard u. H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. London **130**, 579, 1931; F. L. Arnot, ebenda **130**, 655, 1931.

Die schönen Kurven von Arnot für Quecksilber liegen leider außerhalb desjenigen Bereichs von β, für den wir unsere Rechnungen durchgeführt haben.

Alles in allem ergeben die Rechnungen eine befriedigende Übereinstimmung mit den Experimenten. Sie liefern nicht nur qualitativ richtige

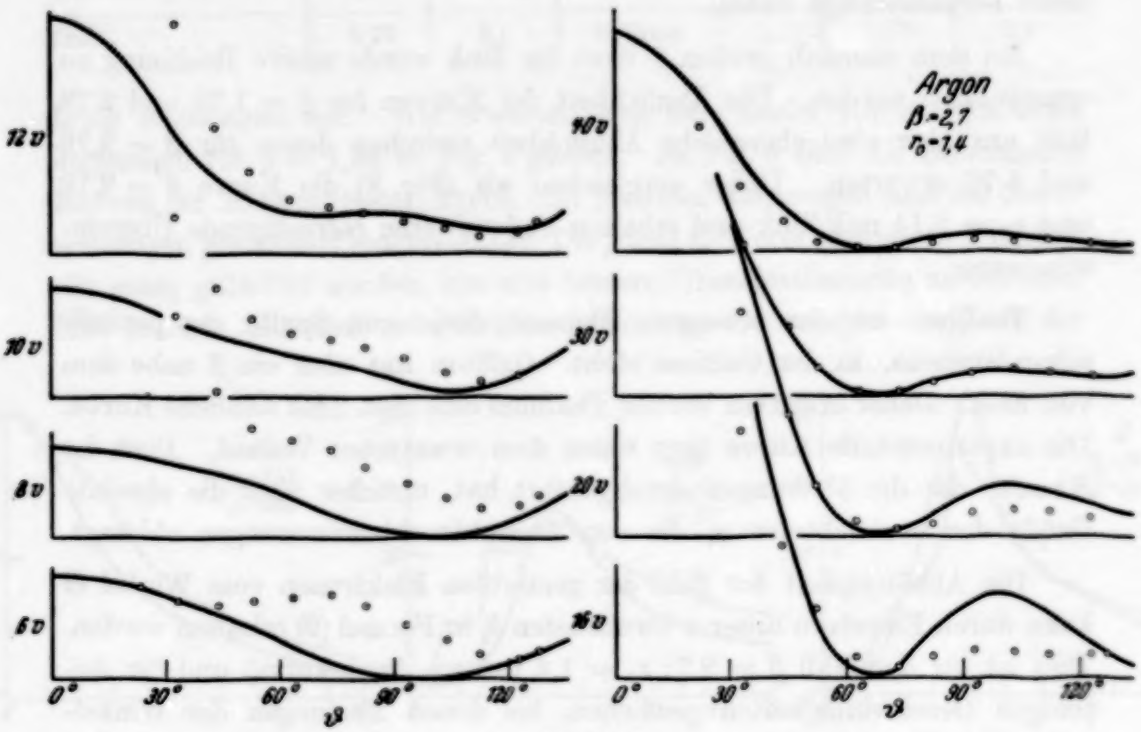


Fig. 9.

Kurventypen, sondern erklären auch die Größenunterschiede der Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten, wie 15 für Neon und 1000 für Natrium.

Die Grundidee und Anregung zu dieser Arbeit stammt von Herrn Professor Sommerfeld. Hierfür und für seine beständigen Ratschläge im Laufe der Arbeit sind wir ihm herzlich dankbar.

München, Institut für theoretische Physik, 14. Mai 1931.

Die Streuung von Röntgenstrahlen an Neon und Argon.

Von **G. Herzog** in Zürich.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1931.)

Die Intensitätsverteilung der Streustrahlung an Neon wird nach der Wallerschen Methode auf Grund des Hartreemodells gerechnet. Messungen von Wollan an Neon stimmen mit dieser Verteilung überein, ebenso die Argonmessungen mit der entsprechenden theoretischen Kurve. Der Gültigkeitsbereich der angenäherten Comptonschen Rechnung wird gezeigt.

Ziemlich gleichzeitig mit meiner früheren Veröffentlichung über die Streuung an Argon[1]) erschien eine experimentelle Arbeit von Wollan[2]), welche im Institut von A. H. Compton ausgeführt wurde. Sie befaßt sich mit der Messung der Winkelverteilung der an Gasen gestreuten Röntgenstrahlen. Gemessen wurden Wasserstoff, Helium, Sauerstoff, Neon und Argon. Die primäre Röntgenstrahlung einer Molybdänantikathode wurde durch eine Differenzfiltermethode gut monochromatisch gemacht ($\lambda = 0{,}71$ Å). Die Gase wurden wie bei meinen Messungen in einer Kamera unter Druck gebracht; die Intensitäten konnten in einem Winkelbereich von 10 bis 90° ionometrisch mit einem Elektrometer bestimmt werden.

Vergleich der Messungen mit den theoretischen Werten. Es ist von besonderem Interesse, die von Wollan erhaltenen Resultate über Argon und Neon mit den theoretischen Werten zu vergleichen, die sich aus der Anwendung der Wallerschen Theorie ergeben. Für Argon sind die theoretischen Intensitäten in I, Tabelle 1 nach Berechnungen von Waller und Hartree aufgeführt.

Nachdem mir vor längerer Zeit die Verteilungsfunktionen der Elektrizitätsdichte im Neonatom von Hartree zur Verfügung gestellt worden waren, hatte ich nach der Wallerschen Theorie damit die gestreuten Intensitäten gerechnet. Bisher wurde von einer Veröffentlichung abgesehen,

---

[1]) G. Herzog, ZS. f. Phys. **69**, 207, 1931. Im folgenden mit I zitiert. Berichtigung zu I: S. 218, zehnte Zeile von oben und S. 221, sechste Zeile von unten lies statt „Atmosphären": „Meter-Wassersäule". S. 224, Gleichung (17): Der Nenner des zweiten Summanden soll heißen:

$$\left[1 + 2 \sin \vartheta/2 \, \frac{h}{mc} \, \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}\right]^3 .$$

Die dort verwendeten Zahlenwerte sind mit dieser richtigen Formel gerechnet.

[2]) E. O. Wollan, Phys. Rev. **37**, 862, 1931.

da Vergleichsmessungen fehlten. In der Tabelle 1 sind nun für Neon als Funktion von $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ (ϑ = Streuwinkel, λ = primäre Wellenlänge) die Anteile der kohärenten Intensität $\frac{J_{\text{koh.}}}{J_e}$ und der inkohärenten $\frac{J_{\text{inkoh.}}}{J_e}$

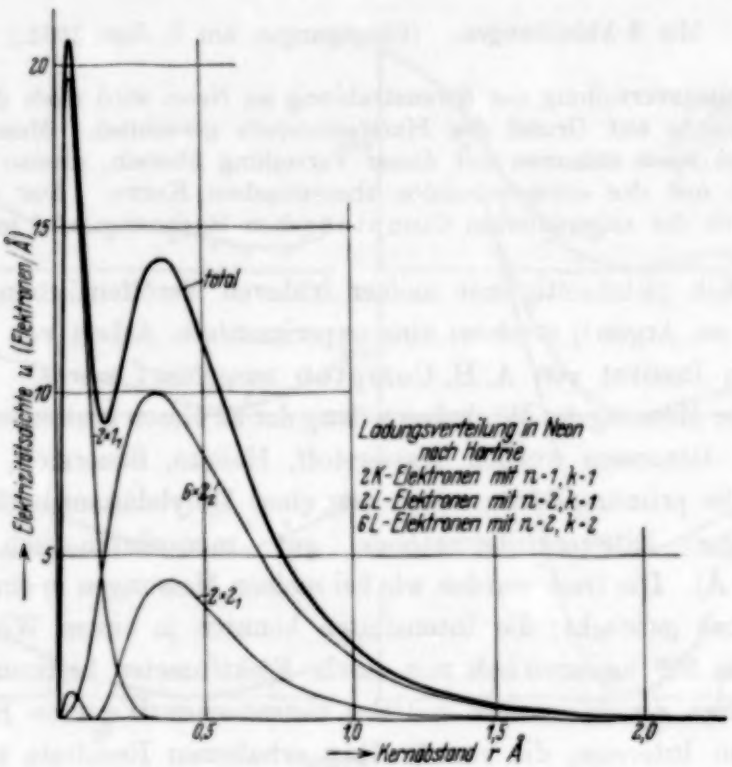


Fig. 1.

im Verhältnis zur klassischen Streuintensität J_e pro Elektron angeführt. Ebenfalls ist die Summe der beiden $\frac{J_{\text{tot.}}}{J_e}$ angegeben. Fig. 1 zeigt die

Tabelle 1. Neon.

$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$	$\frac{J_{\text{koh.}}}{J_e}$	$\frac{J_{\text{inkoh.}}}{J_e}$	$\frac{J_{\text{tot.}}}{J_e}$
0	100,00	0	100,00
0,065	92,54	0,52	93,06
0,130	77,97	1,42	79,39
0,261	42,12	4,07	46,19
0,391	20,25	5,87	26,12
0,522	9,73	7,18	16,81
0,653	6,00	7,61	13,61
0,783	4,00	8,20	12,20
1,044	2,58	8,66	11,24

Elektrizitätsdichteverteilung, welche der Rechnung zugrunde liegt. (u = Elektrizitätsmenge in Elektroneneinheiten/Å gemessen auf der Kugelschale im Kernabstand r.)

Während Wollan zum Vergleich der experimentellen Werte mit der Theorie nur die in der Literatur bekannten Streufunktionen der Ionen K^+, Cl^-[1]) und Na^+[2]) zur Verfügung hatte, kann mit diesen Werten von Argon und Neon ein direkter Vergleich erfolgen. Besonders wertvoll erscheint dabei folgender Umstand. Die Berechnungen für K^+, Cl^- und Na^+ wurden von James, Brindley, Hartree und Waller nur für den kohärenten Strahlungsanteil ausgeführt, da sie zum Vergleich mit Messungen an Kristallen dienten, wo eben der inkohärente Anteil gar nicht in Erscheinung tritt. Wollan mußte also seine gemessenen Intensitäten, die ja die totale Strahlung betreffen, zunächst auf den *kohärenten* Anteil umrechnen. Dazu bediente er sich der in I ausführlich dargelegten Comptonschen Methode. In der Bezeichnungsweise von Wollan bedeutet S die effektiv gemessene totale Streuintensität geteilt durch die Elektronenzahl pro Atom. Sie wird nach Compton [I, Gleichung (11a) und (11b)][3]) unter Berücksichtigung der Relativitätskorrektur [I, Gleichung (16)] für den inkohärenten Anteil:

$$S = \frac{1}{Z}\left\{\frac{J_{\text{koh.}}}{J_e} + \frac{1}{R^3}\,\frac{J_{\text{inkoh.}}}{J_e}\right\} = Z\overline{F}^2 + \frac{1-\overline{F}^2}{R^3}, \qquad (1)$$

wenn $R = 1 + \alpha(1 - \cos\vartheta)$, $\alpha = \dfrac{h}{mc\lambda}$ und Z die Elektronenzahl im Atom bedeutet. Aus dieser Gleichung läßt sich der *mittlere* Streufaktor $\overline{F}$ pro Elektron berechnen zu

$$\overline{F} = \left[\frac{S - \dfrac{1}{R^3}}{Z - \dfrac{1}{R^3}}\right]^{1/2}. \qquad (2)$$

Weil die Benutzung dieser Formel eine Reihe von Annahmen enthält, erscheint es vorteilhafter, die gemessenen Intensitäten S mit der gerechneten *Total*streuintensität zu vergleichen. Dabei sind die Werte für die inkohärente Strahlung aus Tabelle 1 für Neon und I, Tabelle 1 für Argon relativistisch entsprechend einer Wellenlänge $\lambda = 0{,}71$ Å zu korrigieren. Diese Größen sind in Tabelle 2 aufgeführt und mit den von

[1]) R. W. James u. G. W. Brindley, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 166, 1928.

[2]) R. W. James, I. Waller u. D. R. Hartree, ebenda **118**, 342, 1928.

[3]) Siehe auch A. H. Compton, Phys. Rev. **35**, 932, 1930, Gleichung (30), (31), (33).

Wollan gemessenen Werten S pro Elektron in Fig. 2 (Neon) und Fig. 3 (Argon) aufgetragen. Man erkennt, daß die Übereinstimmung zwischen den gerechneten und den gemessenen Größen in der Kurvenform recht

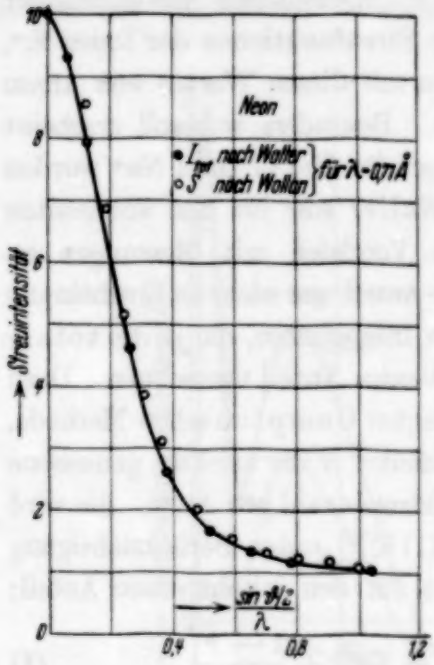


Fig. 2.

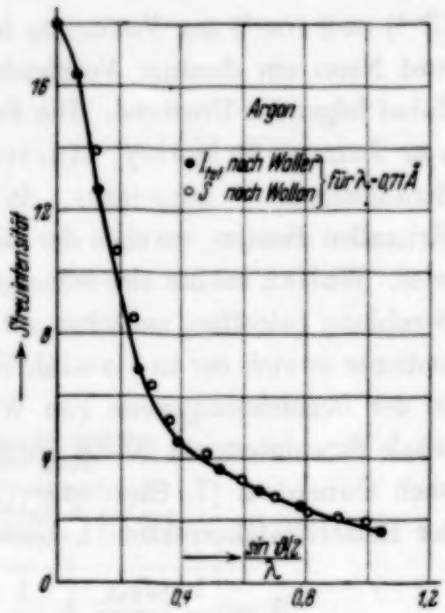


Fig. 3.

gut ist, was als Bestätigung der nach der Wellenmechanik ausgeführten theoretischen Berechnung angesehen werden darf.

Tabelle 2.

$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$	$\frac{J_{tot.}}{J_e}$ relativ. korrigiert für $\lambda = 0{,}71$ Å	
	Neon	Argon
0	100,00	324,00
0,065	93,06	294,40
0,130	79,39	227,40
0,261	46,15	122,84
0,291	26,03	82,25
0,522	16,71	64,80
0,653	13,29	53,28
0,783	11,70	44,12
1,044	10,38	29,34

Absolutwert der Streuintensität. Im allgemeinen scheinen die Meßpunkte von Wollan für Neon und Argon höher zu liegen als die theoretischen Kurven. Die Absolutwerte der Streuintensitäten bestimmte Wollan durch Vergleich mit Wasserstoff; für H_2 erhielt er den Absolutwert folgendermaßen: Man nimmt an, daß Wasserstoff unter 90° völlig in-

kohärent streut und die beiden Elektronen der zwei Atome im H_2-Molekül unabhängig streuen. Nach Wentzel weiß man, daß *pro Elektron* die totale Streuintensität gleich der klassischen J_e ist, abgesehen von der Relativitätskorrektur. Die beiden Elektronen des H_2 befinden sich im gleichen Zustand, so daß ihr Streufaktor gleich ist und F_H genannt sei; mit Einschluß der Relativitätskorrektur für den inkohärenten Anteil ergibt sich also für Wasserstoff ($Z = 2$):

$$S_{H_2} = \frac{1}{Z}\frac{J_{tot.}}{J_e} = \frac{1}{Z}(\Sigma F_H)^2 + \frac{\Sigma(1 - F_H^2)}{Z R^3} = 2F_H^2 + \frac{(1 - F_H^2)}{R^3}.$$

Wollan vernachlässigt für 90° den kohärenten Anteil, d. h. er setzt $F_H = 0$ und erhält damit den Absolutwert der Streustrahlung von Wasserstoff bei 90° zu $S_{H_2} = 1/R^3$. Um die Relativitätskorrektur R zu berechnen, muß neben dem Streuwinkel auch die Wellenlänge bekannt sein. Nun konnte Wollan aber bei Wasserstoff wegen Intensitätsschwierigkeiten nicht mehr mit der gefilterten Strahlung messen. Er mußte demnach eine Umrechnung der Resultate von ungefilterter Strahlung auf solche vornehmen, die entstehen würden, wenn die Primärstrahlung gefiltert worden wäre. Diese Umrechnung erscheint mir recht schwierig, so daß die Möglichkeit besteht, daß durch sie die zu hohen Absolutwerte auftreten. Der relative Kurvenverlauf wird dadurch nicht geändert.

Gültigkeitsbereich der Comptonschen Näherung. Um nun zu sehen, welchen Unterschied die Comptonsche Rechnung für den *Strukturfaktor* gegenüber der Wallerschen ausmacht, sind in Fig. 4 für Neon und in Fig. 5 für Argon die Werte $Z\overline{F}$ nach Gleichung (2) (Wollan, Tabelle 2) aufgezeichnet. Der theoretische Wert F nach Waller ergibt sich als Wurzel aus der kohärent gestreuten Intensität und ist auch in die Abbildungen eingetragen. Für Argon stimmen die beiden Wertereihen gut überein.

Anders liegt der Bestand bei Neon. Für große Werte $\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda}$ weichen die nach Compton berechneten Werte $\overline{F}$ von den Wallerschen F deutlich nach kleineren Werten ab. Dieser verschiedene Verlauf liegt in der Berechnungsweise der F begründet. Nach I, Gleichung (11a) und (11b) ist, abgesehen von der relativistischen Korrektur,

$$\frac{J_{koh.}}{J_e} = \frac{J_{tot.}}{J_e} - \frac{J_{inkoh.}}{J_e}. \tag{3}$$

Rechnet man nun nach der Wentzelschen Theorie, die sich nur um einen kleinen Summand von der Wallerschen unterscheidet, so ergibt sich:

$$\frac{J_{inkoh.}}{J_e} = \sum_Z (1 - F_n^2) = Z - \sum_Z (F_n^2), \tag{4}$$

wobei F_n die Streuamplitude des n-ten Elektrons bedeutet. Die Summe über die Amplitudenquadrate Gleichung (4) ersetzt[1]) Compton durch den Ausdruck $\frac{1}{Z}\left(\sum_Z F_n\right)^2$, also durch das Quadrat der Amplitudensumme geteilt durch die Elektronenzahl. An Hand der Wallerschen Rechnung

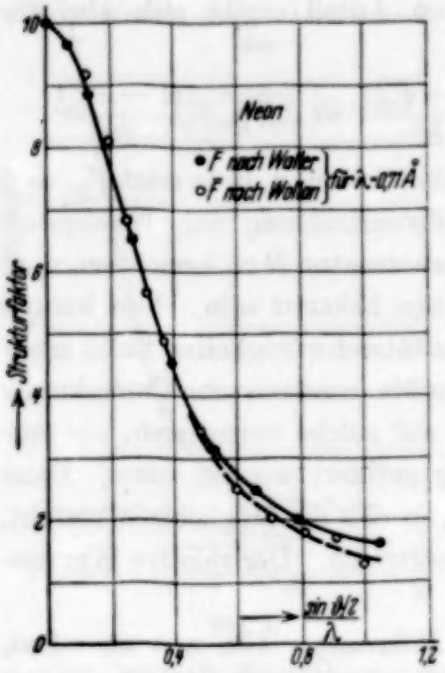


Fig. 4.

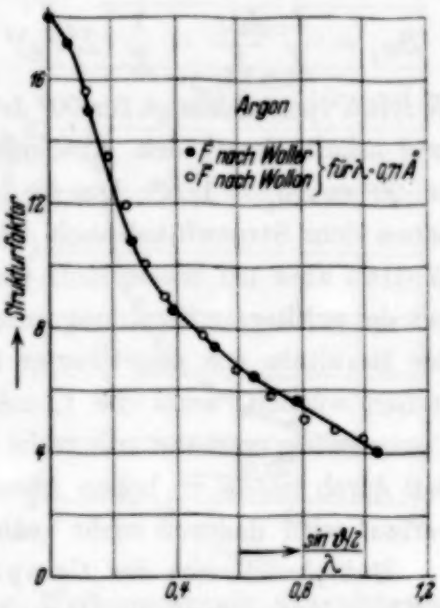


Fig. 5.

lassen sich beide Größen $\sum_Z (F_n^2)$ und $\frac{1}{Z}\left(\sum_Z F_n\right)^2$ berechnen. Die Werte sind in Tabelle 3 für Neon und Argon angeführt. Der Unterschied in den beiden Berechnungsweisen wird nach Gleichung (3) und (4) für den kohärenten Anteil:

$$\left(\frac{J_{\text{koh.}}}{J_e}\right)_W = \frac{J_{\text{tot.}}}{J_e} - Z + \sum_Z (F_n^2) \quad \text{nach Wentzel (Waller)} \qquad (5)$$

$$\left(\frac{J_{\text{koh.}}}{J_e}\right)_C = \frac{J_{\text{tot.}}}{J_e} - Z + \frac{1}{Z}\left(\sum_Z F_n\right)^2 \quad \text{nach Compton.} \qquad (6)$$

Daraus ergibt sich der relative Unterschied in den Strukturfaktoren zu:

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{F_{\text{Waller}} - F_{\text{Compton}}}{F_{\text{Waller}}} = 1 - \sqrt{\frac{\frac{J_{\text{tot.}}}{J_e} - Z + \frac{1}{Z}\left(\sum_Z F_n\right)^2}{\frac{J_{\text{tot.}}}{J_e} - Z + \sum_Z (F_n^2)}}. \qquad (7)$$

[1]) Siehe I, Gleichung 11a und 11b.

Aus Tabelle 3 erkennt man, daß die Abweichung der Comptonschen Rechnung für das F bei Neon viel stärker erscheint als bei Argon, was ganz in Übereinstimmung mit den Fig. 4 bzw. 5 steht. Die Erklärung liegt darin, daß bei dem leichteren Neon der inkohärente Strahlungsanteil zum kohärenten relativ stärker wird als bei Argon. Die Ungenauigkeit in der angenäherten Rechnung liegt aber gerade in der Abschätzung der inkohärenten Strahlung.

Tabelle 3.

$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$	Neon			Argon		
	$\sum_Z (F_n^2)$	$\frac{1}{Z}(\sum_Z F_n)^2$	$\frac{\Delta F}{F}$ %	$\sum_Z (F_n^2)$	$\frac{1}{Z}(\sum_Z F_n)^2$	$\frac{\Delta F}{F}$ %
0	10,09	10,00	0	18,00	18,00	0
0,065	9,27	9,25	0	16,34	16,30	0
0,130	7,88	7,80	0	13,12	12,98	0
0,261	4,73	4,21	0	9,41	6,44	1
0,391	3,07	2,02	3	7,49	4,06	2
0,522	2,23	0,97	7	5,91	3,02	3
0,653	2,08	0,60	14	4,68	2,33	3
0,786	1,71	0,40	18	3,77	1,78	3
1,044	1,33	0,26	27	2,71	0,91	6

Wenn man von einer anderen Elektrizitätsverteilung als der des self-consistent field ausgehen würde, so wäre es wohl möglich, die Comptonsche $\overline{F}$-Kurve für das Neon nach der Wallerschen Rechnung zu erhalten. Dieser Ausweg erscheint mir nicht gangbar, nachdem gezeigt wurde, daß die Abweichung der $\overline{F}$ von F gerade in der gemachten Mittelwertsbildung über alle Elektronen begründet liegt. Es würde dann auch die gemessene und die gerechnete Totalstreuung nicht mehr übereinstimmen, wie das jetzt der Fall ist. Nach diesen Ausführungen muß man wohl die Schlußfolgerung in der Arbeit von Wollan dahin einschränken, daß die Rechnungsweise von Compton nur für schwere Gase eine gute Näherung ist, für leichte Gase, wie Neon, und bei so kurzen Wellenlängen, daß die inkohärente Strahlung wesentlich in Betracht kommt, aber nicht mehr anwendbar bleibt.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. P. Scherrer für seine stete Unterstützung danken, wie auch Herrn Dr. I. Waller für die Freundlichkeit zahlreicher Diskussionen. Herrn Prof. Hartree danke ich bestens für die Berechnung der Elektrizitätsdichteverteilung im Neonatom.

Zürich, Physikal. Inst. d. Eidgenössischen Technischen Hochschule.

Die Streuung von Röntgenstrahlen an Helium.

Von **G. Herzog** in Zürich.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1931.)

Es wird die an Helium gestreute Röntgenintensität theoretisch berechnet und in guter Übereinstimmung mit Messungen von Wollan gefunden.

Nachdem Wollan[1]) experimentell die Streuwerte von Molybdänstrahlung ($\lambda = 0{,}71$ Å) an gasförmigem Helium bestimmt hatte, erschien es interessant, diese Ergebnisse mit denjenigen zu vergleichen, welche sich theoretisch errechnen lassen. Die Dichteverteilung im Heliumatom wurde

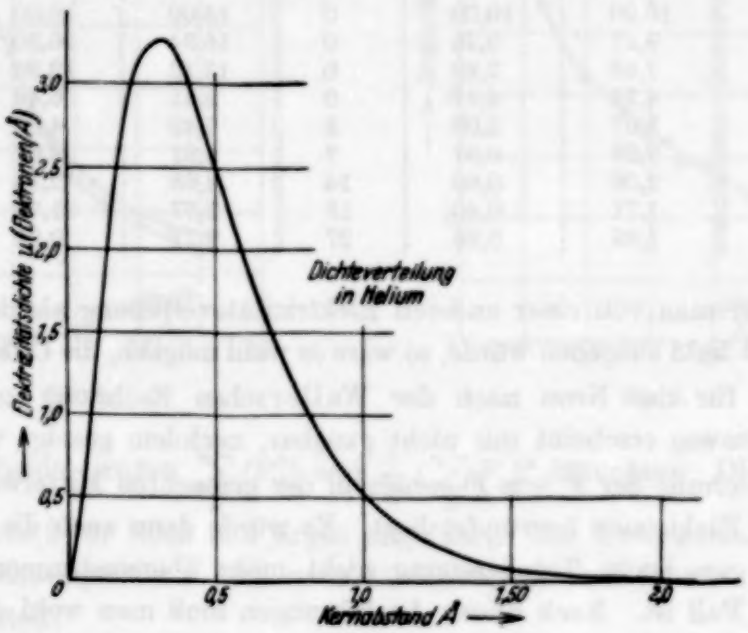


Fig. 1.

nach der Methode des selfconsistent field von Hartree[2]) berechnet und ist in Fig. 1 in Abhängigkeit vom Kernabstand dargestellt. Mit diesen Dichtewerten konnten nun mittels der wellenmechanischen Methode von Waller und Hartree[3]) die Intensitäten der kohärent ($J_{koh.}$) und der inkohärent ($J_{inkoh.}$) gestreuten Strahlung im Verhältnis zur klassischen J_e berechnet werden und damit auch die gesamte Streuintensität $J_{tot.}$. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in der Tabelle aufgeführt und in Fig. 2

[1]) E. O. Wollan, Phys. Rev. **37**, 862, 1931.
[2]) D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 116, 1928.
[3]) I. Waller u. D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 119, 1929.

dargestellt. Man erkennt, daß für größere Werte von $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ die Streuung vorwiegend inkohärent ist (ϑ = Streuwinkel).

Tabelle.

$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$	$\frac{J_{koh.}}{J_e}$	$\frac{J_{inkoh.}}{J_e}$	$\frac{J_{tot.}}{J_e}$	$\frac{J_{tot.}}{J_e}$ pro Elektron relat. korrigiert für $\lambda = 0{,}71$ Å
0	4,00	0,00	4,00	2,00
0,065	3,75	0,18	3,88	1,94
0,130	3,03	0,48	3,51	1,76
0,261	1,47	1,27	2,74	1,36
0,391	0,59	1,71	2,30	1,13
0,522	0,23	1,89	2,12	1,03
0,653	0,09	1,96	2,05	0,98
0,786	0,04	1,98	2,02	0,95
1,044	0,01	1,99	2,00	0,90

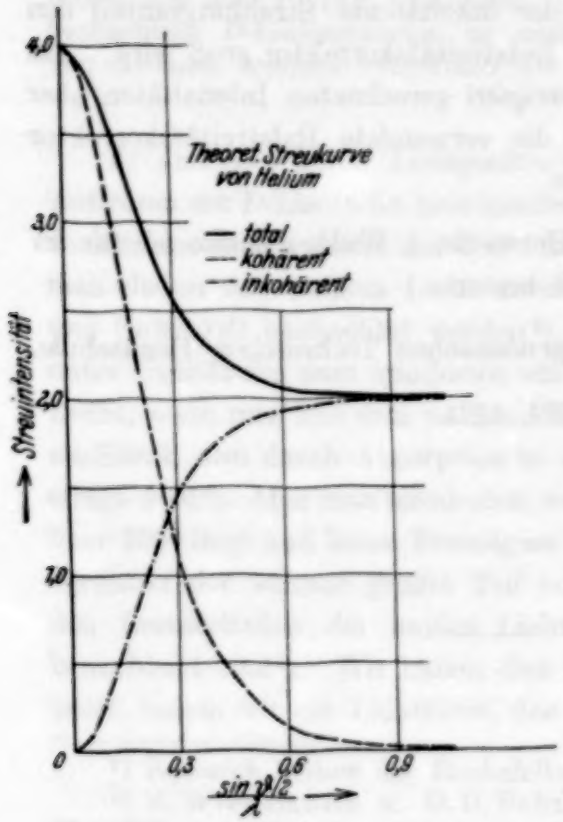


Fig. 2.

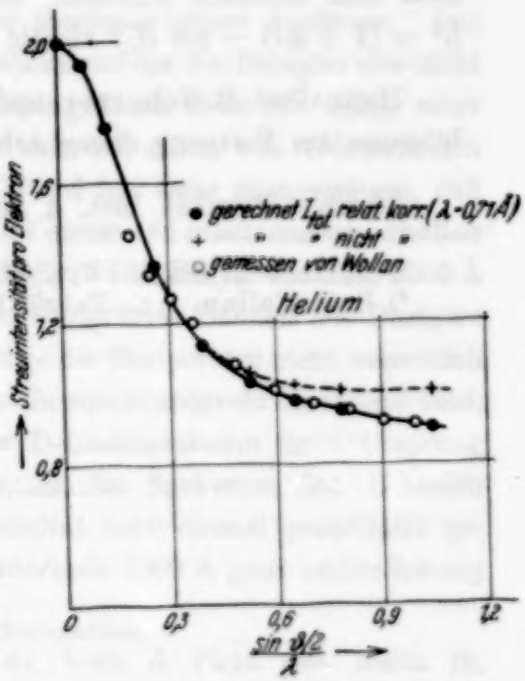


Fig. 3.

Die Messungen von Wollan sind bei Helium mit ungefilterter Primärstrahlung ausgeführt und wurden von ihm auf eine Primärwellenlänge von 0,71 Å umgerechnet. Bringt man am berechneten inkohärenten Strahlungs-

anteil eine entsprechende Relativitätskorrektur (R^3) [1]) an, so erhält man die gestreute Totalintensität so umgerechnet, daß sie mit den Experimenten direkt vergleichbar wird (Tabelle).

In Fig. 3 sind zum Vergleich aufgetragen:

a) die experimentell gemessene Totalstreuung pro Elektron [2]);

b) die gerechnete unkorrigierte Totalstreuung pro Elektron;

c) die gerechnete relativistisch korrigierte totale Streuintensität pro Elektron.

Bedenkt man, daß die experimentellen Punkte mit der heiklen Umrechnung von inhomogener Strahlung auf monochromatische Primärstrahlung behaftet sind, so kann man die Übereinstimmung mit der theoretischen korrigierten Kurve als recht gut bezeichnen. Man erkennt außerdem aus der Abbildung, daß die unkorrigierten theoretischen Werte für große $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ zu groß werden. Wegen der kleinen Kernladungszahl von Helium überwiegt eben in diesem Bereich der inkohärente Strahlungsanteil den kohärenten, so daß der Einfluß der Relativitätskorrektur groß wird. Aus der guten Überdeckung mit den *korrigiert* gerechneten Intensitäten aber kann man demnach schließen, daß die verwendete Relativitätskorrektur $R^3 = [1 + \alpha (1 - \cos \vartheta)]^3$ richtig ist.

Herrn Prof. P. Scherrer und Herrn Dr. I. Waller danke ich für ihr Interesse am Fortgang dieser Arbeit bestens.

Zürich, Physikal. Inst. d. Eidgenössischen Technischen Hochschule.

[1]) G. Herzog, ZS. f. Phys. **69**, 224, 1931.

[2]) E. O. Wollan, l. c., Tabelle 1.

Über die *D*-Linienemission durch Na-Dampf bei Einstrahlung von gelbem Licht.

Von **A. Jabłoński**[1]) und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1931.)

1. Die durch weißes Licht in gesättigtem Na-Dampf von 300° angeregte *D*-Linienemission verdankt ihren Ursprung fast ausschließlich einem den *D*-Linien unmittelbar benachbarten Spektralbereich. Diese *D*-Linienemission wird durch Zusatz von N_2 ungefähr ebenso stark ausgelöscht wie die Resonanzstrahlung des Na. Die D_1-Linie ist ganz unpolarisiert, die D_2-Linie zu 19% polarisiert. Das Intensitätsverhältnis $D_2 : D_1$ ist 1,7. — 2. Bei Einstrahlung von Licht, in dem die *D*-Linien stark verbreitert sind, tritt im Na-Dampf bei 120° deutliche Resonanzstrahlung auf, die bei 200° diffus wird und in Oberflächenresonanz übergeht; oberhalb 250° ist wieder im Innern des Dampfraumes ein scharf begrenzter Fluoreszenzkegel zu sehen. Das Licht, das bei 225° nur schwach, bei 200° fast gar nicht mehr polarisiert ist, ist bei 250° zu beinahe 30%, bei 300° immer noch zu 12% polarisiert. — 3. Die bei höheren Na-Dampfdrucken beobachtete *D*-Linienemission ist weder Streuung, noch Resonanzstrahlung von Atomen, sondern vermutlich die Fluoreszenz sehr schwach gebundener Na_2-Moleküle.

1. Anregung durch Lichtquellen mit kontinuierlichem Spektrum. Das Auftreten der *D*-Linien im Lumineszenzspektrum des Na-Dampfes von nicht zu kleinem Druck (etwa bei 300°; Sättigungsdruck etwa 10^{-2} mm), wenn man diesen mit weißem Licht durchstrahlt, ist schon von Wiedemann und Schmidt beobachtet worden[2]). Wood hat zwar nachgewiesen, daß unter Umständen zum mindesten ein Teil dieser *D*-Linienemission erhalten bleibt, wenn man aus dem weißen Licht alle Wellenlängen oberhalb 5500 Å ausfiltert, also durch Absorption in den blaugrünen Banden des Dampfes erregt wird[3]). Aber zum mindesten, solange die Temperatur nicht wesentlich über 300° liegt und keine Fremdgase im Beobachtungsrohr anwesend sind, verdankt der weitaus größte Teil jener *D*-Linienemission ihren Ursprung den Bestandteilen des weißen Lichtes, die im Spektrum den *D*-Linien benachbart sind[4]). Wir haben dies Resultat noch einmal quantitativ geprüft, indem wir ein Lichtfilter, das unterhalb 5700 Å ganz undurchlässig

[1]) Research Fellow der Rockefeller foundation.

[2]) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Verh. d. Phys. Ges. Berlin **16**, 37, 1897.

[3]) R. W. Wood, Phys. ZS. **9**, 450, 1908. Wir werden auf dieses Phänomen in einer folgenden Publikation näher eingehen.

[4]) Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **38**, 161, 1926. Das gleiche geht übrigens auch schon aus einer der älteren, unter relativ wenig sauberen Versuchsbedingungen ausgeführten Arbeiten von Wood hervor (Phil. Mag. **20**, 518, 1905).

war und insbesondere von den grünen Na_2-Banden nicht die geringste Spur erkennen ließ, einmal in den Primärstrahlengang, das andere Mal vor den Spektrographenspalt in den Weg der Sekundärstrahlung brachten: die Intensität der *D*-Linien war in den beiden Fällen auf den photographischen Aufnahmen identisch. Die Versuche verliefen auch ganz gleich, wenn wir als primäre Lichtquelle statt eines Kohlebogens eine kräftige Kinolampe verwandten, d. h. die zuweilen im Bogenlicht infolge Verunreinigung der Kohlen auftretende selektive *D*-Linienemission war nicht maßgebend für die Erscheinung.

In unseren Untersuchungen verwandten wir meist Glaskugeln von etwa 7 cm Durchmesser, die mit sorgfältig vorgereinigtem Na beschickt und entweder nach gründlicher Evakuierung von der Pumpe abgeschmolzen waren, oder dauernd mit ihr in Verbindung standen. Im letzteren Falle wies die Pumpleitung dicht hinter der Kugel eine starke Verengung auf, die sich, stets noch innerhalb des elektrischen Ofens, auf derselben Temperatur befand wie die Kugel selbst, so daß, solange die Kugel noch metallisches Natrium als Bodenkörper enthielt, der Na-Dampf im Innern der Kugel als praktisch gesättigt angesehen werden konnte. Beobachtet wurde die Lichtemission in der Mitte der Kugel, d. h. in einer Entfernung von etwa 3 cm von der Eintrittsstelle des erregenden Lichtes. Auf dem Wege dahin ist bei den Beobachtungstemperaturen, die stets über 250° lagen, der Lichtanteil, der im kontinuierlichen Spektrum der Bogenlampe den Linienmitten der *D*-Linien (der Resonanzwellenlänge) entspricht, vollkommen wegabsorbiert — dies geschieht tatsächlich schon in einer Schichtdicke von weit unter 1 mm —, zur Erregung können also nur Lichtarten dienen, die sich nach größeren oder kleineren Wellenlängen zu an die *D*-Linienkerne anschließen. Da andererseits das *D*-Linienemissionslicht fast ausschließlich aus dem scharf begrenzten, unmittelbar von dem Primärlicht durchstrahlten Raume stammt (ein sehr schwaches Leuchten der äußeren Dampfhülle kann sehr wohl nur durch Lichtzerstreuung an den Glaswänden vorgetäuscht sein) und nicht in der zu durchsetzenden 3 cm tiefen Na-Dampfatmosphäre reabsorbiert wird, kann auch dieses nicht den Kern der *D*-Linien enthalten. Zur Erklärung dieses Phänomens wurden früher[1]) zwei Möglichkeiten angedeutet: es handelt sich entweder um einen Übergang von der Resonanzstrahlung zur Rayleighschen Streuung oder um die Fluoreszenz einer Molekülart, die bei dem betreffenden Dampfdruck eine relativ kleine Konzentration und eine Emissions- bzw. Absorptionsbande besitzen, die

[1]) W. Orthmann u. Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **43**, 14, 1928.

den *D*-Linien so nahe benachbart ist, daß man sie bei geringer spektraler Auflösung nicht von ihnen unterscheiden kann, die aber doch genug gegen sie verschoben sind, um nicht in das eigentliche Absorptionsgebiet der normalen Atome zu fallen.

Wenn es sich um Streuung handelt, also um eine erzwungene Schwingung, die nur wegen der Nähe der Eigenfrequenz sehr große Amplituden annimmt, dann sollte deren Intensität durch Zumischung fremder Gase zum Na-Dampf nur insoweit beeinflußt werden, als die Absorptionslinien selbst durch sie verändert sind. Diese Veränderung ist aber, wie die schönen Messungen von Minkowski[1]) beweisen, bei Zusatz weniger Millimeter Stickstoff, sowohl was die Gesamtabsorption als was die Intensitätsverteilung innerhalb der Absorptionslinien anlangt, nur sehr gering. Die Stärke der *D*-Linienemission wird dagegen bei unseren Beobachtungsbedingungen schon durch die Anwesenheit kleiner Stickstoffmengen sehr beträchtlich geschwächt. Wir überzeugten uns hiervon zunächst durch einige spektrophotographische Aufnahmen an von der Pumpe abgeschmolzenen Kugeln, die entweder reinen Na-Dampf oder neben diesem noch N_2 von 5, 15 bzw. 25 mm enthielt. Die Beobachtungstemperatur betrug hier stets 295°, die Expositionsdauer 30 Minuten; die Intensität der Primärlichtquelle, einer selbst-regulierenden Wechselbogenlampe von Zeiss, war für derartige qualitative Vergleiche von mehr als ausreichender Konstanz. Der Stickstoff war wie bei allen weiteren Versuchen durch Erhitzen reinsten Natriumazids im Vakuum hergestellt.

Um quantitativ zuverlässigere Resultate zu gewinnen, wurde dann die Intensität der *D*-Linienemission in einer mit der Pumpe bzw. dem Stickstoffreservoire über ein mit flüssiger Luft gekühltes *U*-Rohr dauernd in Verbindung stehenden Kugel *K*, in welcher der N_2-Druck schrittweise geändert wurde, subjektiv photometriert. Um ein geeignetes Vergleichslicht zu gewinnen, fiel das durch die Na-Kugel hindurchgegangene Licht auf einen dünnen Glasfaden *F*, der als selbstleuchtender „Spalt" eines mit einem kleinen geradsichtigen Prisma ausgestatteten Monochromators diente; das so ausgesonderte mit den *D*-Linien praktisch koinzidierende gelbe Licht, dessen Intensität durch einen geeichten Graukeil *G* in meßbarer Weise verändert werden konnte, beleuchtete durch ein totalreflektierendes Prisma hindurch die obere Spalthälfte eines kleinen geradsichtigen Spektroskops, während das Fluoreszenzlicht direkt in dessen untere Spalthälfte eintrat (Fig. 1). Die Skale des Graukeils wurde mit Hilfe rotierender Sektoren

[1]) R. Minkowski, ZS. f. Phys. **55**, 16, 1929.

in der bei den eigentlichen Messungen verwandten Stellung geeicht. Fig. 2 gibt die so erhaltene Intensität der *D*-Linien als Funktion des N_2-Druckes; dabei ist zu berücksichtigen, daß die Gasdichte des Stickstoffs bei einer Temperatur von 295° im Beobachtungsraum nur etwa halb so groß ist, als dem Druck bei Zimmertemperatur entspricht. Der Halbwertdruck der Auslöschung ergibt sich aus Fig. 2 zu 1,8 mm. Genau der gleiche Wert

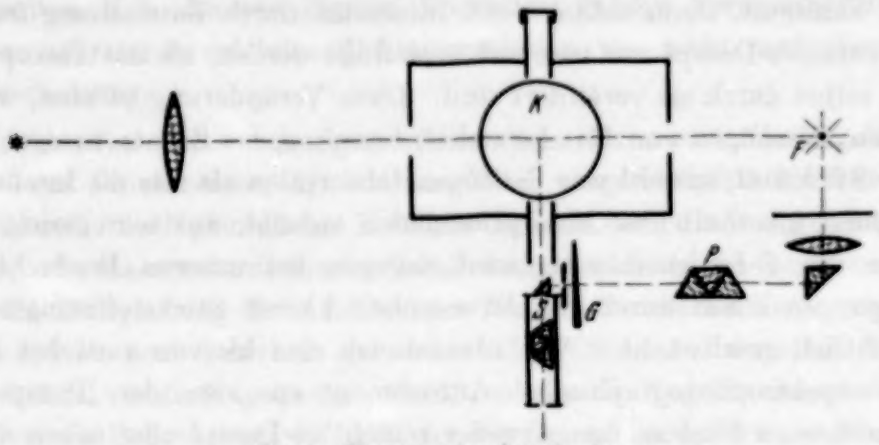


Fig. 1. Photometrier-Anordnung.

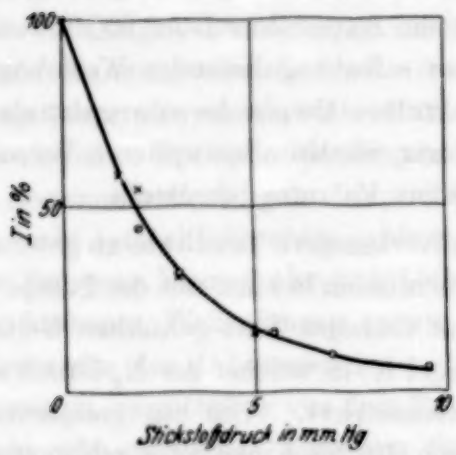


Fig. 2. Auslöschung der *D*-Fluoreszenz durch N_2.

wird von Mannkopf für die Auslöschung der Resonanzstrahlung des Na-Dampfes bei 200° angegeben[1]). Diese exakte Übereinstimmung besitzt keine Bedeutung, schon darum, weil die Druckangaben bei Mannkopf sich auf eine etwas tiefere Temperatur beziehen als bei uns; überdies können wir über die Wirkungsquerschnitte der fraglichen Moleküle nichts angeben — immerhin kann man doch wohl aus der Übereinstimmung mit einiger

[1]) R. Mannkopf, ZS. f. Phys. **36**, 315, 1926; neuerdings findet Winans (ZS. f. Phys. **60**, 631, 1930) unter freilich wesentlich verschiedenen Versuchsbedingungen für N_2 einen merklich größeren Halbwertdruck.

Sicherheit schließen, daß die mittleren Leuchtdauern in beiden Fällen ungefähr von gleicher Größenordnung sein dürften (für die Na-Resonanz bekanntlich etwa 10^{-8} sec), und daß es sich bei uns keineswegs um einen „zeitlos" verlaufenden und darum gegen auslöschende Stöße unempfindlichen *Streuprozeß* handelt[1]). Wir wollen daher im folgenden das Phänomen als eine *D*-Fluoreszenz bezeichnen und so von der normalen Natriumresonanzstrahlung unterscheiden.

Daß diese Unterscheidung eine wohlbegründete ist, zeigt auch der Polarisationszustand der *D*-Fluoreszenz. In der Resonanzstrahlung ist bekanntlich der Polarisationsgrad der D_2-Linie bei niedrigsten Na-Dampfdrucken im magnetfeldfreien Raume sehr bedeutend (nach Datta bei $2 \cdot 10^{-7}$ mm bis zu 50%), nimmt aber mit wachsendem Dampfdruck schnell ab und ist schon bei $8 \cdot 10^{-6}$ mm (Sättigungsdruck bei 190°) bis an die Grenze des Meßbaren auf etwa 2% gesunken — bei noch etwas höheren Drucken ist die nur mehr als Oberflächenresonanz wahrnehmbare Strahlung ganz depolarisiert. Die von uns beobachtete *D*-Fluoreszenz ist dagegen auch bei unpolarisierter Primärstrahlung in einer senkrecht zu dieser liegenden Beobachtungsrichtung bei 300° ($p = 10^{-2}$ mm) noch sehr merklich polarisiert. Um festzustellen, wie diese Polarisation sich auf die beiden *D*-Linien verteilt, wurde das Fluoreszenzlicht durch eine Savartsche Platte und ein Nicolsches Prisma hindurch auf den Spalt eines großen Zweiprismenspektrographen abgebildet: auf den so erhaltenen Spektrogrammen zeigt sich die D_2-Linie deutlich von Interferenzstreifen durchzogen, während diese in der D_1-Linie vollkommen fehlen. Fig. 3 gibt die mit einem Registrierphotometer längs jeder der beiden Linien aufgenommenen Schwärzungskurven. Darauf wurde eine Reihe weiterer Aufnahmen mit der gleichen Versuchsanordnung gemacht, wobei jedoch nun vor der Savartschen

[1]) Während in dem hier von uns untersuchten Falle der *D*-Linienemission durch Na-Dampf bei Einstrahlung von Licht, das die *D*-Linienkerne nicht in seinem Spektrum enthält, die Frage, ob es sich dabei um einen Streuprozeß handelt, darum naheliegt, weil im sekundären Licht gleichfalls die Linienkerne fehlen, scheint uns bei dem kürzlich von W. Schütz (Die Naturwissensch. **19**, 320, 1931) geschilderten Phänomen („Über eine bemerkenswerte Eigenschaft des im Hg-Dampf gestreuten Lichtes") gerade *der* Umstand, daß, während in der Primärstrahlung die Hg-Resonanzlinie stark selbstumgekehrt ist, in der sekundären Strahlung die normale Intensitätsverteilung innerhalb der Linie wieder hergestellt ist, von vornherein dafür zu sprechen, daß hier keine Rayleighsche Streuung, sondern Fluoreszenz- bzw. Resonanzerregung vorliegt. Ist diese Annahme richtig, so müßte die Sekundärstrahlung genau wie in unseren Beobachtungen durch Zusatz eines geeigneten Fremdgases (für Hg am besten H_2) stark geschwächt werden, während eine eigentliche Streuung auch hier nicht merklich beeinflußt werden sollte.

Platte ein kompensierender Glasplattensatz in den Strahlengang eingeschaltet war; die Winkelstellung des Glasplattensatzes wurde von Aufnahme zu Aufnahme vergrößert, dementsprechend wurden auf den Photogrammen die Streifen in der D_2-Linie immer schwächer, während sie umgekehrt in der D_1-Linie hervortraten. Bei einem Winkel von 40° ist die Polarisation der D_2-Linie kompensiert: das ergibt einen Polarisationsgrad von 19%[1]). Während also die Polarisation der D_2-Fluoreszenz durch die Einwirkung benachbarter Na-Dampfatome viel weniger beeinflußt wird als die der D_2-Resonanz, ist die Abwesenheit jeder Polarisation in der D_1-Linie für die Fluoreszenz und die Resonanz gleich charakteristisch.

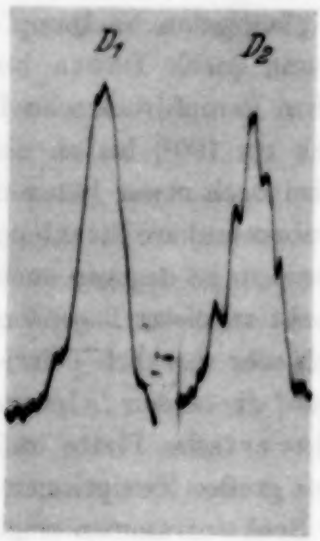


Fig. 3.
D_1 unpolarisiert, D_2 polarisiert.

Wir haben schließlich auch noch auf einem ohne Savartplatte aufgenommenen Spektrogramm, auf dem mit Hilfe eines Zeissschen Stufenfilters eine Anzahl von Intensitätsmarken aufgenommen worden waren, die relative Helligkeit von D_2 und D_1 in der Fluoreszenz photometrisch bestimmt; wir erhielten für das Verhältnis einen Wert in der Nähe von 1,7. Ob dieser sicher außerhalb der Meßfehler liegenden Abweichung von dem „normalen" Intensitätsverhältnis 2 eine primäre Bedeutung zuzuschreiben ist, möchten wir für fraglich halten — sie könnte sehr leicht sekundär durch die ungleiche Absorption sowohl des Primär- als des Sekundärlichtes in der spektralen Umgebung der beiden D-Linien verursacht sein.

2. Erregung durch eine D-Linienlichtquelle. Wie Strutt schon 1919 gezeigt hat, wird bei Einstrahlung des Lichtes einer Kochsalzflamme in ein Na-Dampf enthaltendes Gefäß, auch wenn infolge zu hohen Dampfdruckes die eigentliche Resonanzstrahlung nur mehr als „Oberflächenresonanz" zu beobachten ist, doch aus dem Innern des Dampfraumes noch Licht von der Frequenz der D-Linien emittiert, dessen sehr geringe Intensität freilich nur wahrgenommen werden kann, wenn die sehr viel kräftigere Resonanzstrahlung sorgfältig vom Auge ferngehalten wird. Die Erscheinung läßt sich mit viel größerer Deutlichkeit reproduzieren, wenn man eine primäre Lichtquelle verwendet, die nicht nur um ein Vielfaches heller ist,

[1]) Den gleichen Polarisationsgrad findet man unter gleichen Bedingungen Dunoyers auch für die gesamte durch weißes Licht angeregte Bandenfluoreszenz des Na-Dampfes.

sondern in dessen Emissionsspektrum die *D*-Linien sehr stark verbreitert sind. Eine solche Lichtquelle stand uns in Gestalt der von der Osram-Studiengesellschaft hergestellten kleinen Wechselstrom-Na-Dampf-Lampe mit Glühkathoden zur Verfügung, für deren Überlassung wir Herrn Professor Pirani auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten. Wir haben das Emissionsspektrum dieser Lampe mit Hilfe einer Lummer-Gehrke-Platte untersucht; während die *D*-Linien unmittelbar nach dem Zünden noch einigermaßen scharf und ohne merkliche Selbstumkehr auftreten, sind sie, nachdem die Lampe sich bei voller Belastung (1,3 Amp.) einige Minuten lang eingebrannt hat, so stark verbreitert und selbstumgekehrt, daß man, wenn man die allmähliche Veränderung des Bildes

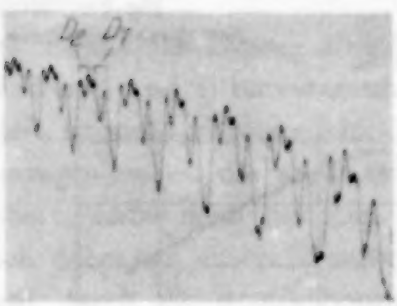


Fig. 4.
Intensitätsverteilung im Lichte der primären Natriumlampe.

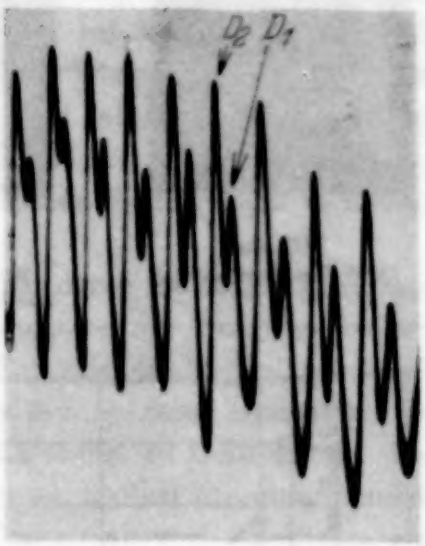


Fig. 5.
Intensitätsverteilung in der Resonanzstrahlung.

nicht verfolgt, kaum noch feststellen kann, wie die nunmehr vier Intensitätsmaxima der Linien zusammengehören. Zu bemerken ist, daß auf dem in Fig. 4 als Photometerkurve dargestellten Interferenzbild die einander benachbarten D_1- und D_2-Linien ungleichen, um zwei voneinander abstehenden Ordnungen angehören. Trotz der starken Selbstumkehr ist auch in den Linienmitten die Intensität der Strahlung noch so groß, daß, wenn man das Licht in eine mit gesättigtem Na-Dampf von 120° beschickte Kugel einfallen läßt, man in dieser entlang dem erregenden Strahl sehr hell die Resonanzemission als „Strahlresonanz" wahrnehmen kann (Fig. 6a). Das Spektrum dieser Resonanzstrahlung, in dem die *D*-Linien vollkommen scharf und frei von Umkehr erscheinen, mit derselben Lummer-Gehrke-Platte aufgenommen, ist in Fig. 5 wiedergegeben. Steigert man langsam die Temperatur im Beobachtungsraum, so beginnt das Resonanzlicht in

bekannter Weise diffus zu werden, als „Volumenresonanz" den ganzen Raum zu erfüllen (Fig. 6b) und sich schließlich auf die Eintrittsstelle des erregenden Lichtes als „Oberflächenresonanz" zusammenzuziehen. Dieser letzte Zustand wird bei Verwendung einer Lichtquelle mit sehr schmalen Emissionslinien bei etwa 300° erreicht; bei unseren Versuchen dagegen trat schon bei etwa 250° deutlich wieder im Innern der Kugel ein scharf begrenztes Strahlfluoreszenzbündel hervor, das auf seiner ganzen Länge

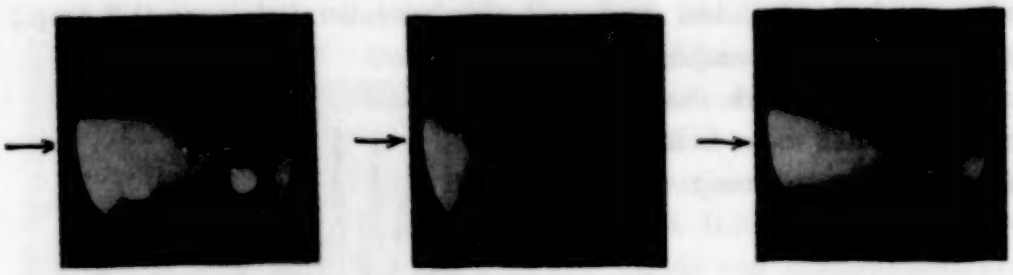


Fig. 6a.
125° Strahlresonanz.

Fig. 6b.
200° Oberflächen- und Volumenresonanz.

Fig. 6c.
250° Strahlfluoreszenz.

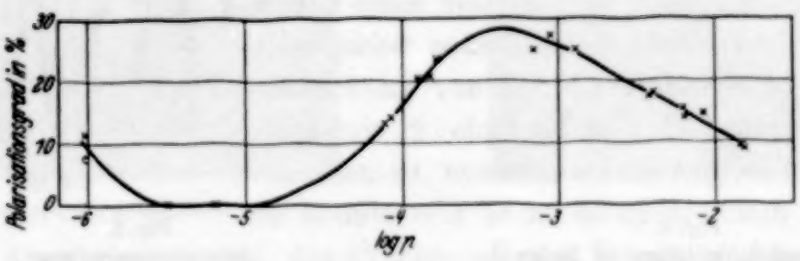


Fig. 7.
Polarisationsgrad der *D*-Linienemission als Funktion des Na-Sättigungspunktes *p*.

nur sehr wenig abnehmende Intensität hatte, und das, wenn bei weiterer Temperaturerhöhung die Volumenresonanz ganz in Oberflächenresonanz übergegangen war, überaus intensiv für das Auge, sich in nichts von der bei niedrigen Temperaturen beobachteten Strahlresonanz unterschied (Fig. 6c). Stellt man die Heizvorrichtung ab, so durchläuft bei Erkalten der Kugel die Lichtemission die hier geschilderten Stadien in umgekehrter Reihenfolge.

Mißt man die Polarisation der von der Mitte der Kugel senkrecht zum Primärstrahl ausgehenden Strahlung mit Savartplatte und Glasplattensatz, so erhält man die in Fig. 7 wiedergegebene Kurve, in der als Abszissen nicht die Temperaturen, sondern die Logarithmen der Sättigungsdrucke des Na-Dampfes eingetragen sind; man hat es hier offenbar mit

der Überlagerung zweier Effekte zu tun: die der Resonanzstrahlung, deren Polarisation bei Annäherung an Drucke von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ (200°) sehr schnell auf Null abfällt, und der mit steigendem Druck immer mehr überwiegenden *D*-Fluoreszenz, deren Polarisation bei $4 \cdot 10^{-4}$ nahezu 30% erreicht, dann allerdings auch langsam sinkt, aber selbst oberhalb von 10^{-2} mm (300°) noch einen höheren Wert besitzt, als die Resonanzstrahlung bei $p = 10^{-6}$ (130°). Da bei diesen Messungen die *D*-Linien nicht getrennt waren, ist der Polarisationsgrad (wegen der stets fehlenden Polarisation in D_1) geringer als in den Aufnahmen bei Erregung mit weißem Licht. Nimmt man für das Intensitätsverhältnis $D_2 : D_1$ den oben gefundenen Wert 1,7 an, so berechnet sich aus der Fig. 7 bei 300° für D_2 allein ein Polarisationsgrad von 20% in vollkommener Übereinstimmung mit der früheren Beobachtung. Andererseits fällt der jetzt von uns gemessene Wert von p für die Resonanzstrahlung bei 125° sehr nahe mit dem früher von Gaviola und Pringsheim unter gleichen Bedingungen erhaltenen zusammen[1]).

3. Schlußfolgerungen. Daß es sich bei der durch die beiden Erregungsmethoden (1 und 2) hervorgerufenen Lichtemission um denselben Vorgang handelt, ist nicht zu bezweifeln. In beiden Fällen ist die Wellenlänge sowohl des erregenden als des sekundären Lichtes den *D*-Linien unmittelbar benachbart, ohne doch mit den Linienmitten selbst zu koinzidieren. Daß es sich dabei um einen Übergang zur Rayleighschen Streuung handelt, scheint durch die Auslöschungsversuche ausgeschlossen. Sollte es eine gewöhnliche Atomresonanz sein, indem nur einzelne durch extrem hohe Geschwindigkeit oder durch besonders starke momentane Störung ausgezeichnete Atome Teile der *D*-Linien absorbieren, die relativ weit von der Linienmitte abliegen, dann müßte die von ihnen senkrecht zum Primärstrahl ausgesandten Linien wieder die normale Doppler- bzw. Kopplungs-Intensitätsverteilung mit Maximum in der Linienmitte aufweisen[2]), und es wäre nicht zu verstehen, wie sie ohne vielfache Reabsorption eine so große Strecke durch den Na-Dampf hindurch zurücklegen könnte. Ferner ist auch gar nicht zu verstehen, warum die Polarisation der Resonanz von in einer Richtung besonders schnellen Atomen gegen die Nachbarwirkung anderer Atome weitgehend immun sein sollte. Es bleibt also wohl nur die zweite früher vorgeschlagene Möglichkeit: eine Art von zweiatomigen Molekülen, die bei kleinen Dampfdrucken nur in sehr geringer

[1]) E. Gaviola u. Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **25**, 367, 1924.

[2]) Vgl. W. Rump, ZS. f. Phys. **29**, 196, 1924 u. W. Orthmann u. Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **43**, 9, 1927.

Konzentration vorhanden sind und deren Elektronenfrequenzen noch beinahe mit denen der Atome zusammenfallen; ja es müssen sogar die Zeemanaufspaltungsniveaus der Elektronenterme noch im wesentlichen denselben Typus haben wie in den Atomen, da diese ja für die ungleiche Polarisation von D_1 und D_2 verantwortlich sind. Andererseits müssen aber doch wieder die Frequenzen der hypothetischen Moleküle gegen die der Atome so stark verstimmt sein, daß nicht nur das von den einen emittierte Licht von den anderen nicht absorbiert wird, sondern daß auch die Depolarisation der Fluoreszenzstrahlung, d. h. der erzwungene Übergang zwischen benachbarten Zeemanniveaus, im angeregten Molekül nicht durch die Einwirkung benachbarter Atome hervorgerufen wird, während dies ja bekanntlich für angeregte Atome mit außerordentlich großem Wirkungsradius geschieht. Die bei sehr viel höheren Drucken gleichwohl einsetzende Depolarisation des Fluoreszenzlichtes kann auf die dann erfolgende Abnahme der mittleren Abstände zwischen erregten Molekülen und normalen Na-Atomen oder auch auf die gleichzeitig wachsende Konzentration der Moleküle selbst zurückzuführen sein, denen dann wieder extrem große Wirkungsradien zuzuschreiben wären.

Es liegt natürlich nahe, die hier angenommenen Moleküle mit den „van der Waalsschen" Molekülen zu identifizieren, deren Existenz vor kurzem Kuhn in allen Alkalimetalldämpfen nachgewiesen zu haben glaubt, indem er in den Absorptionsspektren dieser Dämpfe als Begleiter der höheren Hauptserienlinien stets schwache und verwaschene, nach Rot zu verschobene Trabanten beobachtete. Diese Vermutung würde sehr an Sicherheit gewinnen, wenn die genaue Lage und Gestalt der in unserer *D*-Fluoreszenz emittierten Linien bekannt wäre. Es ist uns jedoch bis jetzt nicht gelungen, mit der Lummer-Gehrcke-Platte für diese Fluoreszenz analoge Interferenzbilder zu erhalten, wie sie in Fig. 5 für die Resonanzlinien reproduziert sind; möglicherweise liegt das daran, daß die Linien sich infolge zu großer Unschärfe in den verschiedenen Ordnungen überlagern. Diese Frage sowie noch eine Reihe anderer in der *D*-Fluoreszenz sich bietender Probleme bilden den Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Ein Teil der verwandten Apparate verdanken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1931.

Eine unter Vakuum verschiebbare Antikathode für zerlegbare Röntgenröhren.

Von **J. Böhm** in Freiburg i. Br.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1931.)

Die kürzlich in dieser Zeitschrift (Bd. **63**, S. 260) von E. Alexander und A. Faessler beschriebene Modifikation der Coster-Druyvesteynschen Sekundärstrahlröhre wird mit einer entsprechend vereinfachten Glühkathode nunmehr auch als Primärstrahlröhre für die quantitative chemische Analyse verwendet. Dabei ist eine Verstellbarkeit der Antikathode in ihrer Längsrichtung erwünscht und zwar hauptsächlich aus folgenden Gründen: Erstens wird die Antikathode dadurch, daß man die zur Analyse eingeriebene Substanz nach Beendigung der Analyse durch Abfeilen entfernt, jedesmal um etwa $^1/_2$ mm kürzer, so daß eine Nachregulierung der ursprünglichen Länge erforderlich wird, die bei den bisher im Institut benutzten Siegbahnröhren älterer Konstruktion vermittelst eines mit Picein gedichteten Stellringes am Halse der Antikathode ausgeführt werden konnte. Ferner ist es erforderlich, den Brennfleck von Primärstrahlröhren möglichst genau in den Strahlengang des Spektrographen einzujustieren und dies womöglich während des Betriebes der Röhre. Diese Justierung kann ebenfalls durch eine geringe Längsverschiebung der Antikathode vorgenommen werden.

Die Benutzung der D. W. M.-Federungskörper der Berlin-Karlsruher Industriewerke A.-G. [Karlsruhe][1]) ermöglichte die aus der Fig. 1 ersichtliche einfache Konstruktion[2]), bei der die Längsverstellung der Antikathode auch unter Vakuum leicht ausführbar ist. Der Federungskörper *F* (verwandt wurde die Größe 32) besteht aus einem gewellten Tombakrohr, das in seiner Längsrichtung federnd zusammengedrückt werden kann. Es wurde mit dem Stiel der Antikathode mittels Hartlot und mit dem Träger der Antikathode mittels Weichlot vakuumdicht verlötet. Durch Drehen der Überwurfmutter *U* kann die Länge des Federungskörpers verändert werden. In der Führung *A* sind zur Erleichterung des Evakuierens einige

[1]) Diese Federungskörper, die in verschiedenen Größen erhältlich sind, sind einer sehr vielseitigen Verwendung beim Bau von Vakuumapparaturen fähig.

[2]) Eine ähnliche Konstruktion wurde bereits 1915 von F. Klingelfuß im Schweizer Patent 70209 angegeben. Für diesen Hinweis ist der Verfasser der Firma C. H. F. Müller, Hamburg, zu großem Dank verpflichtet.

Nuten eingefeilt. Fig. 2a zeigt die fertige Antikathode, auf Fig. 2b ist der Federungskörper nach Entfernen der Teile *G* und *U* erkennbar.

Es mag noch erwähnt werden, daß nach geeigneter Ausbildung des Fensters die Röhre auch als hochbelastbare Röntgenröhre für Strukturbestimmungen verwendbar ist (Abstand Fenster–Mitte des Brennflecks mm). Sie hat den großen Vorteil, daß sich das Fenster auf dem Potential der Kathode befindet, wodurch es bei Gasausbrüchen, die bei den hohen Belastungen gelegentlich auftreten können, gegen die zerstörende Wirkung der von der Antikathode gestreuten Elektronen geschützt ist. Auch hier ist die Verstellbarkeit der Antikathode von Nutzen, sei es um Gestalt und Größe des Brennflecks zu ändern, oder um die Antikathode

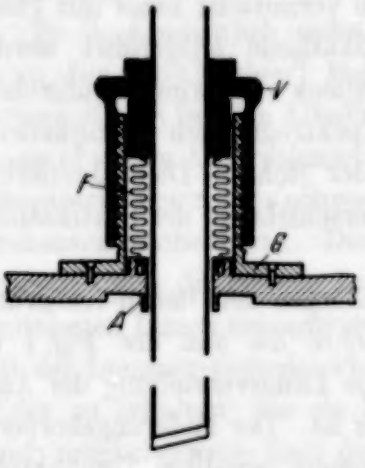


Fig. 1.

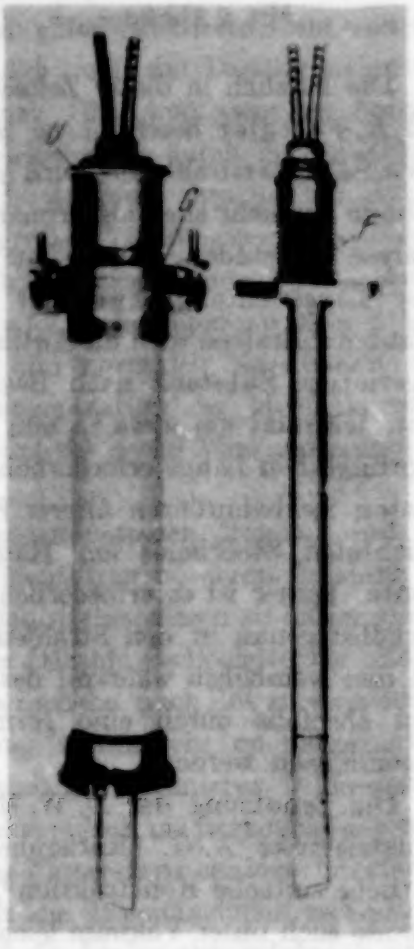


Fig. 2a. Fig. 2b.

gegen das Fenster zu verstellen und so den Winkel, unter dem die Röntgenstrahlen von der Antikathode abgenommen werden, zu ändern.

Auch diese Antikathode wurde von dem technischen Assistenten des Instituts, Herrn J. Eder, durchgebildet, dem der Verfasser auch an dieser Stelle für seine freundliche Mitarbeit danken möchte.

Freiburg i. Br., Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, 15. Mai 1931.

Zur optischen Dissoziation des Rubidiumjodids.

Von **A. C. S. van Heel** und **G. H. Visser** in Delft.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Es wurden mittels der Linienfluoreszenzmethode die optischen Dissoziationsprozesse des Rubidiumjodids in $Rb_2 P_{1,2} + J_2 P_2$ und $Rb_2 P_{1,2} + J_2 P_2$ nachgewiesen und daraus die Dissoziationswärme zu 69 ± 1 kcal/mol abgeschätzt.

§ 1. Am Rubidiumjodiddampf liegen bisher keine Beobachtungen von Linienemission bei Einstrahlung ultravioletten Lichtes vor, obwohl man aus dem Verhalten anderer Alkalihalogenide[1]) auf diese Möglichkeit schließen kann. Eine nähere Untersuchung dieses Salzes schien uns auch deshalb angebracht, weil von Sommermeyer[2]) (aus der ultravioletten Abbruchstelle einer von ihm gefundenen Reihe von Fluktuationen im Absorptionsspektrum) ein optischer Wert für die Dissoziationswärme angegeben wurde (76,5 kcal/mol), welcher mit dem von ihm zum Vergleich zitierten thermochemischen Wert (90 kcal/mol) nicht sehr gut übereinstimmt.

Obwohl nun bekanntlich weder die Werte von D, welche aus Abbruchstellen von Fluktuationsreihen in Absorption[3]), noch die mittels der Linienfluoreszenzmethode gefundenen[4]), eine „spektroskopische Genauigkeit" haben, schien es uns doch der Mühe wert, zu sehen, inwieweit sich eine Übereinstimmung ergibt. Da man doch bei dem Linienfluoreszenzversuch mit Licht in einem von den Sommermeyerschen Fluktuationen ganz verschiedenem Wellenlängengebiet einstrahlt, brauchen die Fehler in der Dissoziationsarbeit in beiden Fällen gar nicht gleich zu sein und können ja sogar entgegengesetztes Vorzeichen haben.

§ 2. Die experimentelle Anordnung war folgende: Der Salzdampf befand sich in einem kugelförmigen dünnwandigen Quarzgefäß, an dessen einer Seite ein Ansatzröhrchen, worin das Salz destilliert wurde, angebracht war.

---

[1]) A. Terenin, ZS. f. Phys. **37**, 120, 1926; **44**, 713, 1927; V. Kondratjew, ebenda **39**, 191, 1926; G. H. Visser, Physica **9**, 115, 1929; ZS. f. Phys. **63**, 402, 1930.

[2]) K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **49**, 548, 1929.

[3]) H. Kuhn, ebenda **63**, 458, 1930.

[4]) H. Sponer, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **6**, 102, 1927; G. H. Visser, Physica **9**, 115, 1929.

An der anderen Seite befand sich ein Rohr, das durch Öffnen eines Quarzventils mit der Pumpe in Verbindung gebracht werden konnte. Das Öffnen des Ventils wurde mittels eines kleinen Elektromagneten gemacht, das Schließen durch das Gewicht des schräggestellten Ventils (Fig. 1).

Die Konstruktion hat den Vorteil, daß der Salzdampf überhaupt keine Metallteile berühren kann, da das zum Öffnen notwendige Eisen ganz in Quarz eingeschlossen ist. Das ganze Fluoreszenzgefäß befand sich in einem mit Seitenlöchern versehenen elektrischen Ofen. Als Lichtquelle diente ein kondensierter Funken zwischen verschiedenen Metallen (10 kV, 3 kVA, Kapazität 0,001 μF).

Die ersten Versuche zeigten sofort, daß bei Einstrahlung mit dem Lichte verschiedener Funken (Al, Zn, Fe) ein schwaches violettes Fluoreszenz-

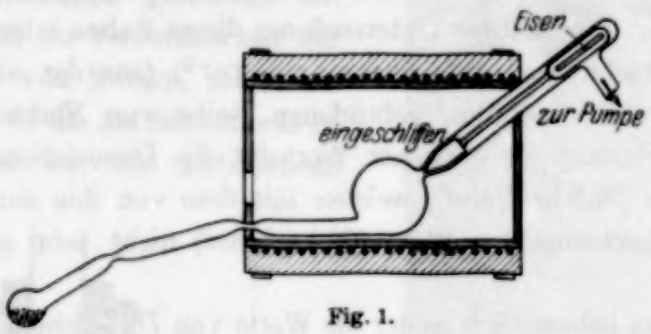


Fig. 1.

leuchten auftrat, während eine Aufnahme dieses Leuchtens mit einem lichtstarken Spektrographen ergab, daß diese Emission von den beiden Linien des zweiten Dubletts der Hauptserie des Rubidiums herrührte. Eine Aufnahme, wobei mit einem Eisenfunken eingestrahlt wurde und das Fluoreszenzlicht mit demselben Spektrographen (welcher diesmal mit Neocyaninplatten beschickt war) aufgenommen wurde, zeigte auch die beiden infraroten Linien (7800 und 7948 Å) des ersten Dubletts der Hauptserie von Rb. Es handelte sich nun darum, für beide Fluoreszenzerscheinungen die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes zu bestimmen, welche eben noch ein Leuchten hervorruft.

Für das violette Dublett wurde ein Verfahren, welches schon früher von Terenin[1]) ausführlicher beschrieben wurde, benutzt: Mit einem Monochromator wird das Licht einzelner starker Spektrallinien durch den Dampf geschickt und zwar so, daß das eingestrahlte Spektrum gerade im Dampfbehälter scharf abgebildet ist. Hat man zuvor (mit Hilfe eines fluoreszierenden Schirms) die Lage der eingestrahlten Linien im Fluoreszenz-

[1]) A. Terenin, ZS. f. Phys. **44**, 713, 1927.

gefäß festgelegt, so kann man leicht feststellen, welche eingestrahlte Wellenlänge noch ein Fluoreszenzbündel gibt.

In unserem Falle war es nun, da die Leuchterscheinung schwach war, notwendig, einen lichtstarken Monochromator (siehe § 3) zu benutzen und weiter zu der photographischen Aufnahme des Gefäßes Platten zu verwenden, welche für violettes Licht sehr empfindlich, für rotes Licht hingegen träge sind (Hauff-Ultra-Rapid). Diese Platten konnten bei etwa 700° C Ofentemperatur 20 Minuten exponiert werden, in einer Kamera mit f/6,3 Linse, ohne zuviel störende Schwärzung zu haben.

Das Ergebnis war folgendes: Beim monochromatischen Einstrahlen erzeugten die Al-Linien 1936 und 1990 Å und die Zn-Linien 2025 und 2064 Å ein Fluoreszenzbündel; die starke Zn-Linie bei 2100 Å jedoch keines. Man kann somit als Grenzwellenlänge bei dieser Temperatur 2080 Å annehmen, was für die Dissoziationswärme 69 kcal/mol ergibt.

Bei der Grenzwellenlängenbestimmung für die infrarote Fluoreszenz kann man dieselbe Methode nicht anwenden, da dann die Ofenstrahlung sehr störend wirkt. Bildet man aber die durch monochromatisches Einstrahlen entstandenen Fluoreszenzbündeln auf den Spalt eines Spektrographen ab, so wird man in der vom Ofen herrührenden kontinuierlichen Schwärzung im Infrarot Punkte sehen müssen, welche von den Bündeln erzeugt werden[1]). Aus der Zahl dieser Punkte kann man sodann (falls wieder bekannt war, mit welchen starken Linien eingestrahlt wurde, und wo diese Linien auf das Gefäß fielen) die Grenzwellenlänge ableiten.

Der Versuch ergab in unserem Falle folgendes Resultat: Es konnte festgestellt werden, daß die starke Gruppe von Eisenlinien zwischen etwa 2350 und 2630 Å das infrarote Leuchten anregte (bei Abwesenheit des violetten Dubletts). Da es aber nicht ganz scharf gelang (infolge der Schwäche des Leuchtens), mit Hilfe einzelner Linien schwarze Punkte im Spektrum zu erzeugen, wurde aus dem Versuch mit Eisenfunkeneinstrahlung die Grenzwellenlänge folgendermaßen abgeschätzt: Die kurze *Linie*, welche man bei diesem Versuch im Spektrum bekommt, war ganz gleichmäßig und ununterbrochen, während im Fluoreszenzgefäß das Gebiet 2300 bis 2800 Å des Eisenfunkens abgebildet war und es in diesem Gebiet zwei Gruppen von starken Linien gibt (2350 bis 2630 und $\pm$ 2670 bis 2750), welche also, falls auch die letzte Gruppe noch Fluoreszenz anregen würde, eine unterbrochene Linie im Spektrum geben würden. (Die

[1]) Von Terenin, ZS. f. Phys. **37**, 105, 1926, wurde die Methode der gekreuzten Spektren auf die Untersuchung der Fluoreszenz des Sb-Dampfes angewandt.

beiden Gruppen waren bei der angewandten Dispersion des Monochromators sehr deutlich getrennt.) Nimmt man somit die Grenzwellenlänge auf etwa 2650 Å an, so ergibt das für D etwa 71 kcal/mol.

Aus den Versuchen geht hervor, daß beim Rubidiumjodid die optischen Dissoziationsprozesse in $Rb_{(^2P_1\,^2P_2)} + J_{(^2P_2)}$ und $Rb_{(^3P_1\,^3P_2)} + J_{(^2P_2)}$ direkt nachweisbar sind.

§ 3. Der im obigen genannte *lichtstarke Monochromator* war folgendermaßen eingerichtet. Ein wassergefülltes Prisma, aus zwei Quarzglasscheiben und weiteren Glasplatten zusammengekittet, diente zur Erzeugung der Dispersion. Der Brechungswinkel war 70°, die Seitenlänge der Quarzglasscheiben 12 cm, deren Höhe und Dicke 6,5 bzw. 0,3 cm. Die wirksame Höhe des Prismas war also 6,5 cm. Die Ultraviolettdurchlässigkeit dieser Teile war vollkommen zureichend, war es ja immer möglich, die Aluminiumfunkenlinie 1936 Å zu erhalten, selbst nach zweijährigem ständigen Gebrauch ohne Nachfüllung. Die Platten waren mit weißem Siegellack zusammengekittet.

Der Funke war ungefähr 70 cm vom Prisma entfernt. Der einigermaßen spaltförmige Zwischenraum zwischen den Elektroden diente als Spalt. Ein Kollimatorobjektiv fehlte. Der Funke wurde also von der an der entgegengesetzten Seite des Prismas aufgestellten Quarzlinse (Durchmesser 7 cm, Brennweite im Sichtbaren 15 cm) abgebildet im salzenthaltenden Quarzglasgefäß. Der bei der Abbildung entstehende Astigmatismus der Bündel spielte bei unseren Experimenten keine Rolle, zumal der Durchgang des Lichtes für das kurzwellige Ultraviolett ungefähr der Minimalablenkung entsprach.

Über die spektrale Auflösung in der Nähe von 2000 Å geben die Aufnahmen des Tl J Aufklärung[1]).

§ 4. Für die Aufnahme der Emissionsspektren wurde ein *Spektralapparat großer Lichtstärke* benutzt, welcher dazu entworfen war, unter Aufopferung eines Teiles der Dispersion sehr lichtstarke Spektren zu entwerfen. Eine Photolinse mit relativer Öffnung f/2 war die Kameralinse, als Kollimatorlinse wurde ein gewöhnlicher Achromat gewählt mit geringer relativer Öffnung (f/10). Der Durchmesser der Linsen war 6,5 cm, die Brennweite der Kameralinse also 13 cm. Da selbst mit schwerem Flintglas die Spektren eine wohl zu kleine Ausdehnung bekamen, wurde zur Dispersion ein Flüssigkeitsprisma (Höhe 7 cm, Basislänge 14 cm) mit zimtsaurer Äthylfüllung gewählt, welches sehr brauchbare Spektren von größerer Ausdehnung

[1]) G. H. Visser, l. c. Physica.

lieferte. Dabei war der brechende Winkel so gewählt, daß die Reflexionsverluste dieselben waren wie bei einem Flintglasprisma von 60°. Die niedrige mittlere Brechungszahl der genannten Flüssigkeit (1,56) erlaubte sodann den hohen Brechungswinkel von 65°, der der Länge des Spektrums zugute kam.

Zum Vergleich mögen folgende Zahlen dienen. Der Abstand auf der Platte zwischen den Quecksilberlinien 4047 und 5790 Å war mit einem Flintglasprisma von 60° und mittlerer Brechungszahl 1,65 gleich 7,5 mm, mit dem genannten Flüssigkeitsprisma dagegen 14,8 mm.

Die Temperaturschwankung, welche noch zulässig war, ohne eine merkliche Verundeutlichung oder Verschiebung der Linien hervorzurufen, war aus dem bekannten Temperaturkoeffizienten der Flüssigkeitsbrechungszahl auf 0,3° C zu schätzen.

Diese ziemlich hohe Zahl fand ihren Grund teilweise darin, daß die Linienbreite durch die Restaberrationen der übrigens sehr schön korrigierten Kameralinse und auch durch die Korngröße der hochempfindlichen Platten schon etwa 0,1 mm war.

Es ist eben diese durch die kleine Brennweite bedingte Linienbreite, welche den Gebrauch einer Flüssigkeit zulässig macht. Es wäre selbst erlaubt, zwecks Steigerung der Dispersion, die Stellung auf Minimalablenkung aufzugeben, da ja das theoretische Auflösungsvermögen des Prismas durch die Kameralinse und die Korngröße bei weitem nicht zu erreichen wäre. Indessen hatte diese weitere Dispersionssteigerung (Faktor 1,8, welche mit einer Erhöhung der Reflexionsverluste von 10% zusammenginge) für die in Rede stehende Untersuchung keinen Zweck.

Um weiterer Linienverbreiterung durch Restaberrationen des Kollimatorobjektivs vorzubeugen, wurde diese, wie oben angedeutet, mit längerer Brennweite ausgeführt (60 cm): die Brennweite dieses Objektivs hat ja keine Beziehung zur Lichtstärke der erzeugten Spektren.

Da es sich weiterhin nach Messungen mit einem Thermoelement ergab, daß die Temperaturschwankungen in der Flüssigkeit nicht größer als 0,3° C pro Stunde waren, selbst wenn die Zimmertemperatur Schwankungen aufwies von 1,0° C pro Stunde, so schien ein Wärmeschutz des Spektrographen nicht weiter nötig, da alle unsere Aufnahmen mit kürzeren Expositionszeiten als 25 Minuten gemacht wurden. Mit ganz einfachen Mitteln oder durch Konstanthaltung der Zimmertemperatur auf 0,3° C wäre es indessen möglich, unbegrenzt lange zu exponieren.

Ein Vorteil des Gebrauchs einer Flüssigkeit mag noch erwähnt werden, nämlich die geringen Kosten zur Verfertigung eines Dispersionsprismas

größerer Dimensionen; ein Flintglasprisma von der erwähnten Größe wäre sehr kostspielig gewesen.

Das zimtsaure Äthyl, welches schon öfters zur Erzeugung von Dispersionsprismen empfohlen wurde [unter anderem neulich noch von der Int. Astr. Union[1])], scheint wohl vermöge seiner geringen Färbung, großen Dispersion und Schlierenfreiheit die geeigneteste Flüssigkeit zu sein.

Für eine nähere Erörterung der hier berührten Fragen der Spektrographen mit größerer Lichtstärke sei auf eine demnächst an anderer Stelle erscheinende Abhandlung verwiesen.

Einen Eindruck der aufgenommenen Spektren gibt die Fig. 2, eine etwa dreimal vergrößerte Aufnahme der Emission des mit vollem Eisen-

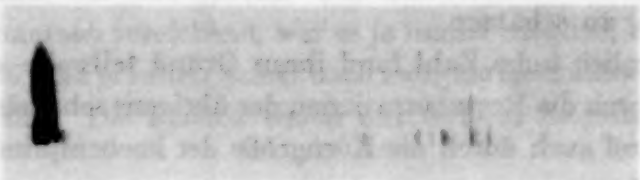


Fig. 2.

funken bestrahlten Rubidiumjodids, mit Argon als Vergleichsspektrum. Das Aufnahmematerial war eine mit Neocyanin sensibilisierte Ilford-Empreß-Platte.

Das infrarote Rb-Dublett wird umgeben von einer vom Ofen herrührenden Schwärzung. Die Expositionszeiten waren für die Rubidiumemission 20 Minuten, für das Argonentladungsrohr (80 mA) 5 Sekunden.

§ 5. Diskussion der Ergebnisse. Wie oben ausgeführt wurde, fanden wir nach der Fluoreszenzmethode für D_{RbJ} die Werte 69 und 71 kcal/mol, während aus der Literatur der optische Wert von Sommermeyer 76,5 kcal/mol und der von ihm gegebene thermochemische Wert 90 kcal/mol bekannt sind[2]).

Die Frage, welche dieser Zahlen die genaueste ist, läßt sich nicht ohne weiteres beantworten.

Unsere Werte können entweder zu groß (Trennung mit Überschuß an kinetischer Energie) oder zu klein (Anregung eines stark schwingenden

---

[1]) Trans. Intern. Astron. Union **3**, 69, 1929. Für ältere Vorschläge siehe Kayser, Handb. d. Sp. I, 362 ff., 390, 1900.

[2]) Nachdem diese Arbeit abgefaßt war, wurde uns eine Arbeit Butkows [ZS. f. phys. Chem. (B) **12**, 369, 1931] zugänglich, worin für D_{RbJ} aus einer nicht in Einzelheiten gegebenen thermochemischen Rechnung der Wert 75,9 kcal/mol abgeleitet wird.

Moleküls) sein. Wenn wir also den Wert 69 ± 1 kcal/mol geben, sagt die Andeutung ± 1 kcal/mol nur etwas aus über die Genauigkeit der Grenzwellenlängenbestimmung (2080 ± 20 Å). Die der Methode anhaftenden möglichen Fehler lassen sich nicht ohne weiteres zahlenmäßig angeben.

Was den optischen Wert aus der Abbruchstelle von einer Reihe von Fluktuationen im Absorptionsspektrum betrifft, so haben schon Sommermeyer und insbesondere Kuhn[1]) darauf hingewiesen, daß er zu klein sein kann[2]).

Für den thermochemischen Wert schließlich ist es fast unmöglich, eine Diskussion der Genauigkeit zu geben, da von den zum Umrechnen der Verbindungswärme notwendigen Daten mehrere überhaupt nicht bekannt sind. Da Sommermeyer nicht angibt, wie er zu seinem thermochemischen Wert für D gekommen ist, haben wir versucht, nach dem bekannten Verfahren[3]) aus den Daten des Landolt-Börnstein und der International Critical Tables einen Wert für D abzuleiten. Wie bekannt, wird bei solchen Rechnungen die Dissoziationsarbeit aus

$$D_{RbJ} = Q_{RbJ} + S_{Rb} + \tfrac{1}{2} D_{J_2} - S_{RbJ}$$

gefunden, worin

Q_{RbJ} = die Verbindungswärme,
S_{Rb} = die Sublimationswärme des Rb bei 0^0 abs.,
$\frac{1}{2} D_{J_2}$ = die halbe Dissoziationsarbeit des J_2,
S_{RbJ} = die Sublimationswärme des RbJ bei 0^0 abs.

Q_{RbJ} und D_{J_2} sind der Literatur zu entnehmen.

Die Sublimationswärmen des Metalles und des Salzes bei 0^0 abs. werden nach der Gleichung

$$S = S' + S'' + \int_0^T C_{[]}\, C_{()}\, dT - \int_0^T C_{()}\, dT$$

---

[1]) H. Kuhn, l. c. S. 3.

[2]) Herr Dr. K. Sommermeyer macht uns freundlicherweise darauf aufmerksam, daß Werte für D, in dieser Weise bestimmt, gelegentlich auch zu groß sein können. (Vgl. auch J. Franck, Die Naturwissensch. **19**, 217, 1931, insbesondere Fig. 4).

Wir glauben jedoch nicht, daß etwas Derartiges beim RbJ zutrifft. Die von Sommermeyer (l. c.) aus den Wellenlängen der Fluktuationen errechneten Grundschwingungsquanten zeigen nämlich einen sehr regelmäßigen Verlauf, was man im Falle einer *nicht flachen* oberen Potentialkurve kaum erwarten möchte. Das Geneigtsein der oberen Kurve wäre aber für das Zustandekommen der zu großen D-Werte gerade wesentlich.

[3]) H. Beutler u. M. Polanyi, ZS. f. Phys. **47**, 379, 1928; K. Butkow u. A. Terenin, ZS. f. Phys. **49**, 881, 1928.

berechnet, worin

S' = die Schmelzwärme,

S'' = die Verdampfungswärme bei T^0 und

$C_{(\,)}$, $C_{(\,)}$ und $C_{()}$ bzw. die spezifischen Wärmen des festen, flüssigen und gasförmigen Körpers sind.

Es wurden die folgenden Daten benutzt:

Tabelle 1 (kcal/mol).

RbJ, $T_{abs.} = 1578^0$		Bemerkungen
S''	37,0	Landolt-Börnstein
S'	6,0	Berechnet mit Hilfe der Beziehung $\frac{S'}{S''} \cong$ konstant für chemische analoge Salze
$\int_0^T C_{(\,)} C_{(\,)}\, dT - \int_0^T C_{()}\, dT$	6	Da die spezifische Wärme des RbJ nur zwischen 0 bis 20° C bekannt ist, wurde die Differenz der beiden Integrale abgeschätzt aus den analogen Differenzen bei anderen Alkalihalogeniden
$s\,(T = 0)$.	49,0	

Tabelle 2 (kcal/mol).

Rb $T_{abs.} = 383^0$		Bemerkungen
S'	0,53	Landolt-Börnstein, I. C. T.
S''	22,7	Berechnet aus Dampfdruckmessungen von Scott (Phil. Mag. 47, 32, 1924) mittels einer von Zwikker (Physica 8, 241, 1928) gegebenen Beziehung zwischen p und T für Metalldämpfe
$\int_0^T C_{(\,)} C_{(\,)}\, dT$.	2,5	Graphisch ausgewertet
$C dT$	1,9	
$S\,(T = 0)$.	23,8	

Für die Verbindungswärme (Q_{RbJ}) findet man im Landolt-Börnstein 87,45 kcal/mol, in den International Critical Tables jedoch 80,8 kcal/mol. Beide Zahlen sind aus einer Bestimmung der Lösungswärme de Forcrands errechnet. Da aber für die Zahl im Landolt (welche mit der von de Forcrand in seiner Abhandlung gegebenen übereinstimmt) eine Quellenangabe für die zum Umrechnen notwendigen Zahlen nicht zu

finden ist, wagen wir es nicht, diese Zahl oder die der I. C. T. zu bevorzugen.

Aus der von Kuhn[1]) spektroskopisch bestimmten Dissoziationswärme des Jods ergibt sich $\frac{1}{2} D_{J_2}$ zu 17,6 kcal/mol.

Der thermochemische D_{RbJ} wird somit:

$$80{,}8 + 23{,}8 + 17{,}6 - 49{,}0 = 73{,}2 \text{ kcal/mol (I. C. T.)},$$
$$87{,}45 + 23{,}8 + 17{,}6 - 49{,}0 = 79{,}8^5 \text{ kcal/mol (L. u. B.)},$$

während nach Sommermeyer $D_{opt.} = 76{,}5$ kcal/mol und aus unseren Versuchen $D_{opt.} = 69 \pm 1$ kcal/mol.

Obwohl sich die Fehler in der thermochemischen Zahl nicht abschätzen lassen, ist die Übereinstimmung mit den optischen Daten befriedigender als zuvor.

Wir möchten Herrn Prof. Dr. H. B. Dorgelo für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit auch hier herzlichst danken.

Delft, Laboratorium voor Techn. Physica der Techn. Hoogeschool.

---

[1]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.

Über das Wiedervereinigungsleuchten in der Quecksilberbogenentladung[1]).

Von **Hermann Kessel** in Charlottenburg.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1931.)

Durch Zusatz von Helium bzw. Neon einerseits und von Argon andererseits lassen sich in der Quecksilber-Bogenentladung reproduzierbar zwei charakteristisch verschiedene spektroskopische Erscheinungsformen herbeiführen: A. Im Falle von Helium- bzw. Neonzusatz kräftiges Wiedervereinigungsleuchten (hohe Serienlinienzahl und starkes Grenzkontinuum an der Grenze $2\,^3P_2$ bei 2491 Å); die Resonanzlinie 2537 ist relativ schwach; die verbotene Linie $2\,^3P_2' - 1\,^1S_0$ bei 2270 Å tritt nicht auf. B. Im Falle von Argonzusatz kein Wiedervereinigungsleuchten; 2537 sehr stark, außerdem starke Argon-Quecksilberbanden; ferner 2270 sehr deutlich. Wasserstoffzusatz führt die Form B (auch bei Argonzusatz) in A über. — Sondenmessungen zeigen, daß in den Fällen B die mittlere Elektronenenergie stets größer war als in den Fällen A, bei gleicher Ionendichte. — Es wird die Annahme gemacht, daß das Wiedervereinigungsleuchten bei hoher Konzentration von $2\,^3P$-Quecksilberatomen dadurch benachteiligt wird, daß die $2\,^3P$-Atome durch Stöße zweiter Art die mittlere Elektronenenergie erhöhen, vor allem auf Kosten der langsamen Elektronen. Die bei dieser Erklärung noch verbleibenden Schwierigkeiten werden diskutiert.

1. Einleitung. Das bei der Wiedervereinigung von Ionen und freien Elektronen entstehende Wiedervereinigungsleuchten ist charakterisiert durch das Auftreten sehr hoher Serienglieder und durch Kontinua, die sich an die Seriengrenzen anschließen. Die hohen Serienglieder entstehen dadurch, daß die Wiedervereinigung zuerst zu hohen Energieniveaus hinführt, von denen aus dann Übergänge nach den Grundtermen der einzelnen Serien führen. Führt die Wiedervereinigung direkt nach dem Grundterm einer Serie, so äußert sich das in einem Kontinuum, das die Serie nach kurzen Wellen hin fortsetzt; denn die bei diesem Übergang ausgestrahlte Energie $h \cdot \nu$ ist die Summe aus der Ionisationsenergie $h \cdot \nu_i$ und der kinetischen Energie $mv^2/2$ des Elektrons, die kontinuierlich verschiedene Werte annehmen kann.

Im Laboratorium wurde dieses Grenzkontinuum, das in Absorption schon längere Zeit bekannt war, in Emission zuerst von Bartels (**1**)[2]) [3]) am Natrium gefunden, photometriert und als Wiedervereinigungsleuchten gedeutet; ferner von Paschen am Helium (2) und von Mohler und

[1]) Dissertation Technische Hochschule Berlin.

[2]) Eine Arbeit, die in sämtlichen einschlägigen Literaturübersichten zu vermissen ist.

[3]) Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Abhandlung.

Boeckner (3) an Cäsium, Kalium und Helium; sodann von Herzberg (4) an Wasserstoff in der elektronenlosen Ringentladung. Lord Rayleigh (5) fand im Nachleuchten von Quecksilberdampf, der von einer Quecksilberbogenentladung abgepumpt wurde, das bei $\lambda = 2491$ Å liegende Serienende einer der Nebenserien des Triplettspektrums stark entwickelt; seine Aufnahmen lassen auch das Grenzkontinuum deutlich erkennen.

Die spektroskopischen Untersuchungen von Mohler und Boeckner waren ergänzt durch Sondenmessungen, mittels derer die Konzentrationen der positiven und negativen Ladungsträger und vor allem die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bestimmt werden konnten. Die genannten Forscher stellten die gemessene Elektronengeschwindigkeitsverteilung dem spektralen Verlauf der Intensität des Grenzkontinuums gegenüber und konnten so auf experimentellem Wege zeigen, wie die Häufigkeit der Wiedervereinigung von der Konzentration und der Relativgeschwindigkeit der rekombinierenden Ionen und Elektronen abhängt. In derselben Richtung bewegte sich die Arbeit von Kenty (6), der das Nachleuchten einer disruptiven Argonbogenentladung spektroskopisch und mit Sondenmessungen verfolgte. Wegen der großen Anzahl der Argon-Seriengrenzterme waren hierbei keine Grenzkontinua zu erwarten, und es ergab sich lediglich eine Intensitätsverschiebung zugunsten der hohen Serienglieder, die durch die Annahme von Stoßanregung nicht zu erklären war. Kenty verknüpfte das gemessene Abklingen dieses Wiedervereinigungsnachleuchtens mit der ebenfalls gemessenen zeitlichen Abnahme der Elektronenkonzentration, und gelangte so zu einem plausiblen Mittelwert für die Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit.

Als Ergebnis der erwähnten Arbeiten kann zusammengefaßt etwa folgendes gelten: Die Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen beginnt überhaupt erst bei sehr hohen Konzentrationen der beiden Entladungsträger (etwa $10^{12}\,\mathrm{cm}^{-3}$) merklich zu werden. Sie nimmt dann ungefähr mit der zweiten Potenz der Ionenkonzentration zu, bei gleichbleibender Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, wobei die Konzentrationen der beiden Ladungsträger als gleich oder von gleicher Größenordnung angenommen werden. Die Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit ist umgekehrt proportional der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner. — Die Beobachtung, daß stets gleichzeitig mit dem Grenzkontinuum alle hohen Serienglieder auftreten, deutet darauf hin, daß die Wiedervereinigung zu allen Termen einer Termfolge hinführen kann, wobei einzelne Termfolgen begünstigt zu sein scheinen. Da das Wiedervereinigungsleuchten (im folgenden WVL genannt) nur bei sehr hoher Ionenkonzentration mit

merklicher Intensität auftritt, zeigen sich alle hohen Serienlinien in zunehmendem Maße verwaschen [innerer Starkeffekt; vgl. Paschen (2)]. Die Berücksichtigung dieser Tatsache genügt jedoch nicht, um einwandfrei zu erklären, weshalb manchmal schon vor der Grenze, also zwischen den konvergierenden und „zusammenwachsenden" Serienlinien ein kontinuierlicher Grund zu bemerken ist. Man hat vielmehr anzunehmen, wie Robertson und Dewey (7), (8) und Kudar (9) gezeigt haben, daß als Folge der hohen Ionenfelder schon unterhalb der normalen Ionisationsgrenze eine kontinuierliche Folge von Energiezuständen möglich ist. Diese Möglichkeit läßt sich wohl so ausdeuten, daß man sich die Ionisationsgrenze und damit die einzelnen Seriengrenzen um einen mittleren Betrag nach langen Wellen zu verschoben denkt. Das hieße zugleich, daß nur zu den hohen Seriengliedern, die, von ihrer Verbreiterung abgesehen, noch zu dem streng diskontinuierlichen Bereich gehören, jeweils ganz langwellige Kontinua dazuzudenken sind. Was den Betrag der erwähnten Verschiebung in Abhängigkeit von der mittleren Ionenfeldstärke anbelangt, so stimmen darin die Beobachtungen nicht besonders gut mit den theoretisch geforderten Werten überein. Jedoch darf diesem Mangel an Übereinstimmung wohl nicht allzuviel Gewicht beigelegt werden, wenn man berücksichtigt, welche Unsicherheit vor allem in der experimentellen Bestimmung der mittleren Ionenfeldstärke enthalten ist.

II. Ziel der vorliegenden Arbeit. Ursprünglich war beabsichtigt, zu versuchen, ob sich bei irgendeiner Gasentladung mittels einer Hilfskathode in eine Zone hoher Ionenkonzentration eine hinreichend starke Elektronengruppe von kleiner und möglichst einheitlicher Geschwindigkeit hineinbringen läßt. Würden diese Elektronen in genügender Anzahl mit den Ionen rekombinieren, so wäre als spektroskopische Auswirkung dieses Vorgangs außerhalb der Seriengrenze ein mehr oder weniger schmales kontinuierliches Band zu erwarten, und zwar in einem Abstand von der Seriengrenze, der der mittleren Voltgeschwindigkeit der Elektronen entspräche.

Vorversuche in dieser Richtung waren an einer Quecksilberbogenentladung unternommen worden, und dabei hatte es sich gezeigt, daß selbst das normale WVL am Quecksilber nur schwer und unregelmäßig zu erhalten war und irgendwelchen unbekannten Einflüssen zu unterliegen schien. Die Feststellung und Untersuchung dieser Einflüsse war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

III. Versuchsanordnung. Die Elektrodenanordnung war im allgemeinen folgende (siehe Fig. 1): K ist eine kreisrunde Äquipotential-

kathode von etwa 3 mm Durchmesser aus 0,2 mm starkem Nickelblech. Sie wird geheizt durch zwei etwa. 1,5 mm lange Wolframheizdrähtchen von 0,2 mm Stärke. Ein dritter Zuführungsdraht ermöglicht die genaue Bestimmung des Potentials der Kathode. Die Anode *A* umgibt in Form eines engen Zylinders von etwa 6 mm Durchmesser die kathodischen Teile möglichst vollkommen. Dadurch wird die Wegdiffusion der gebildeten Ionen zur Kathode hin erschwert und die zur Erhaltung eines bestimmten Ionenstromes erforderliche Ionenkonzentration erhöht. Daß diese An-

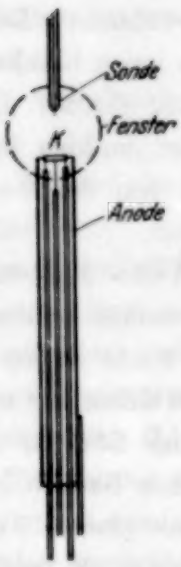


Fig. 1.

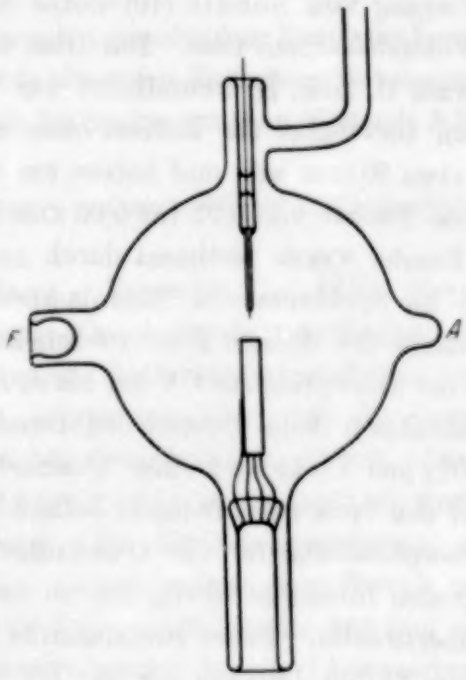


Fig. 2.

ordnung prinzipiell günstig ist zur Schaffung der für das Auftreten des WVL erforderlichen Bedingungen, wurde an orientierenden Versuchen mit Helium festgestellt.

Nach folgendem Verfahren wurden die Oxydkathoden hergestellt, die sich in der benötigten Entladungsform als leistungsfähig und haltbar erwiesen: Die reine Oberfläche des Nickelplättchens wurde durch Glühen in Luft kräftig oxydiert. Dann wurde darauf ein Tropfen Bariumazidlösung eingetrocknet, in Luft durch vorsichtiges Erwärmen zersetzt und das im wesentlichen entstehende Bariumoxyd kräftig geglüht. Hierauf wurde erneut etwas Bariumazid auf der Kathode eingetrocknet und dann im Vakuum vorsichtig zersetzt. Nach dem üblichen Ausheizen und Pumpen des Versuchsrohres wurde die Kathode mehrere Stunden lang hellrot geglüht, bis sich die Gasabgabe einem Grenzwert näherte.

Die Versuchsröhren (siehe Fig. 2) waren Glaskugeln von etwa 10 cm Durchmesser. Die Füße mit den Elektroden waren so eingeschmolzen, daß sich die Kathode immer ungefähr in der Mitte der Kugel befand. Ein kurzer Ansatz *A* an der Kugel genügte, um störende Reflexionen zu vermeiden (die Entladungszone vor der Kathode wurde auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet), und ermöglichte außerdem, die Kathode nötigenfalls neu mit Bariumazid zu beschicken.

Zur Beobachtung im Ultraviolett trugen die Versuchsröhren nach dem Vorgang von Sonkin (10) kurze Ansatzstutzen (etwa 20 mm lang) aus UV-durchlässigem Glas. Das Glas wurde von der Studiengesellschaft der Osram G. m. b. H. freundlichst zur Verfügung gestellt. Es ließ sich mit dem Geräteglas der Kolben ohne weiteres verblasen. Die Stutzen waren etwa 20 mm weit und hatten am Ende nach innen halbkugelig eingeblasene Fenster von 0,01 bis 0,03 mm Stärke (*F* in Fig. 2). Die Stärke dieser Fenster wurde bestimmt durch Auszählen der dunklen Interferenzstreifen im Spektrum von Bogenlampenlicht, das von der Vorder- und Hinterfläche des dünnen Fensters reflektiert wurde.

In der Absorption des UV war bis zu $\lambda = 2500$ Å ohne Photometrierung der Aufnahmen kein Unterschied festzustellen zwischen einem Fenster von 0,012 mm Dicke und einer Quarzscheibe von 3 mm Dicke.

Bei den Spektralaufnahmen befand sich im Strahlengang meist noch ein Absorptionsrohr für die Quecksilberresonanzlinie 2537 Å, die wegen ihrer großen Intensität häufig den zu untersuchenden Bereich bei 2500 Å stark überstrahlte. Dieses Resonanzrohr bestand aus einem 15 cm langen Rohr von 25 mm Durchmesser aus UV-Glas und hatte an beiden Enden je ein Fenster von der oben beschriebenen Art von 0,02 mm Stärke. Das Rohr enthielt einige Tropfen Quecksilber, war im übrigen evakuiert und abgezogen, und befand sich in einem röhrenförmigen Ofen, dessen Inneres auf etwa 300° C gehalten wurde. Die Stärke und spektrale Breite der Absorption dieses Rohres genügte, um die Resonanzstrahlung auch bei starker Emission beinahe zum Verschwinden zu bringen. — Selbst wenn auf diese Weise drei solcher Glasfenster in den Strahlengang gebracht wurden, ließ sich etwa bei 2270 Å noch keine merkliche Schwächung feststellen.

Die Verwendung dieser dünnen UV-Glasfenster gewährt gegenüber aufgekitteten Quarzfenstern den Vorteil, daß die Versuchsröhren ohne weiteres wie üblich ausgeheizt werden können. Beim Vergleich mit Quarzfenstern, die mit Hilfe von Übergangsgläsern angeschmolzen werden, fällt die Billigkeit dieser UV-Glasfenster ins Gewicht, vor allem, wenn es sich um die Herstellung einer größeren Anzahl von Versuchsröhren handelt.

Einige der Versuchsröhren hatten mehrere Abziehstellen mit Einschlagkugeln, so daß Versuche mit verschiedenen Gaszusätzen gemacht werden konnten, ohne daß jedesmal die Kathode durch die Berührung mit der Luft ihre Emissionseigenschaften änderte bzw. neu beschickt und formiert werden mußte.

Über die benutzten Sonden wird weiter unten zu berichten sein.

Die Röhren wurden abgezogen und zum Betrieb in einen zylindrischen elektrisch geheizten Ofen gebracht, so daß bei beliebigen Quecksilberdampfdrucken gearbeitet werden konnte.

Bei den Spektralaufnahmen wurden verschiedene Zonen der konzentriert und flammenartig auf der Kathode sitzenden Entladung mit einem Quarz-Flußspatachromaten auf dem Spalt des Spektrographen (Schmidt & Haensch) abgebildet.

Das Aufnahmematerial waren unsensibilisierte Agfa-Extrarapidplatten.

IV. Verlauf der Untersuchung. Versuche, das WVL (Serienenden mit Kontinuum) in einer reinen Quecksilberbogenentladung bei verschiedenen Quecksilberdampfdrucken, Entladungsstromstärken und Entladungsspannungen zu erzeugen, zeigten zunächst, daß die gesuchte Erscheinung nur schwach und unsicher reproduzierbar auftrat. Die Quecksilberdampfdrucke wurden von 0,3 bis etwa 17 mm variiert, die Entladungsstromstärken von 0,1 bis 0,8 Amp. Die Entladungsspannung, abhängig von der Temperatur der Kathode, konnte etwa in dem Bereich von 8 bis 18 Volt variiert werden. Auf hohe Ionendichte konnte aus dem Auftreten bedeutender Starkeffekte geschlossen werden [starke Linienverbreiterung, Auftreten verbotener Kombinationen; einzelne Liniengruppen zeigten deutlich den Habitus der von Hansen, Takamine und Werner (11) gefundenen Erscheinungen].

Entgegen der Vermutung, daß das WVL am besten bei hoher Stromdichte und gleichzeitig möglichst niederer Entladungsspannung zu beobachten sein müßte, zeigte es sich, daß bei Entladungsspannungen in der Höhe der Ionisationsspannung des Quecksilbers (8 bis 12 Volt) das WVL sehr schwach war oder ganz ausblieb, während es bei höheren Entladungsspannungen (bis 18 Volt) an Stärke zunahm, bei gleicher Entladungsstromstärke. Alle Aufnahmen mit fehlendem WVL zeigten die Resonanzlinie bei 2537 Å sehr stark. Am auffälligsten war jedoch das Auftreten der Linie 2270 Å, die dem verbotenen Übergang $2^3P_2 - 1^1S_0$ entspricht[1]).

[1]) Die von Takamine (12) mit der Linie 2270 Å in Zusammenhang gebrachte Bande bei 2345 Å konnte in keinem Falle beobachtet werden.

Diese Linie kam um so deutlicher zum Vorschein, je schlechter das WVL ausgebildet war; siehe Fig. 3 (Quecksilber rein; Dampfdruck etwa 4 mm; Stromstärke 200 mA; Entladungsspannung 12 Volt). Diese Beobachtung führte zu der Vermutung, daß das WVL durch eine hohe Konzentration der Quecksilber-2^3P-Zustände, vor allem der metastabilen, ungünstig beeinflußt wird.

Um diese Vermutung zu prüfen, wurden Versuche mit verschiedenen Gaszusätzen gemacht.

Der Zusatz von etwa 1 mm Helium oder Neon (durch Zirkulation über Absorptionskohle gereinigt) begünstigte das Zustandekommen des WVL. Gleichzeitig rückte der Zusatz von Neon und noch mehr der von Helium

Fig. 3.

den Bereich hinauf, innerhalb dessen die Entladungsspannung durch Veränderung der Kathodentemperatur variiert werden konnte, bei gleichbleibender hoher Strombelastung (etwa 500 mA) und ohne daß die Entladungsform unstabil wurde. Vor allem war es schwer, bei und unterhalb der Ionisierungsspannung des Quecksilbers hinreichende Stromdichte zu erhalten; und wenn es durch sehr starkes Glühen der Kathode gelang, so war das WVL sehr schlecht ausgebildet, zugunsten der Linie 2270 Å. Dagegen kam bei etwas höheren Spannungen (15 bis 18 Volt) das WVL sehr kräftig zum Vorschein. Die Haupt- und Nebenserien des Singulett- und des Triplettsystems waren bis zu hoher Linienzahl entwickelt. Die Grenzen 2^1P_1 und 2^3S_1 waren durch ein schwaches, aber deutliches Kontinuum fortgesetzt. Die Grenzen 2^3P_0 und 2^3P_1 waren nicht mehr zu beobachten. Besonders günstig für die Beobachtung war die bei 2491 Å gelegene Grenze 2^3P_2 der Nebenserien des Triplettsystems. Die Aufnahmen zeigen vor allem deutlich die starke Verbreiterung der hohen Serienglieder und das mit zunehmender Stromdichte wachsende Übergreifen des Kontinuums in das Serienende hierin. Fig. 4 zeigt eine Aufnahme des Gesamtspektrums mit gut ausgebildetem WVL (Quecksilber mit 1 mm Neonzusatz; Quecksilberdampfdruck etwa 4 mm; Entladungsstromstärke 400 mA; Entladungsspannung 15 Volt; Breite des Spektrographenspaltes 0,1 mm; Belichtungsdauer 30 Minuten; Temperatur des Absorptionsrohres etwa 240° C).

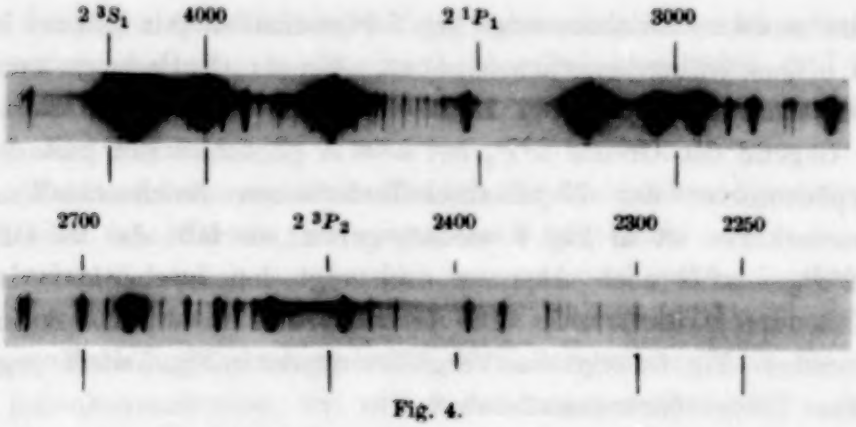


Fig. 4.

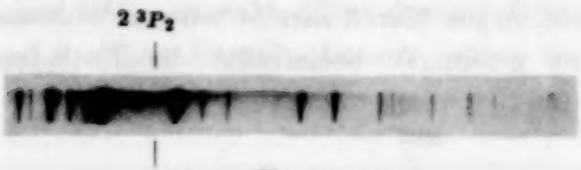


Fig. 5.

Fig. 5a.

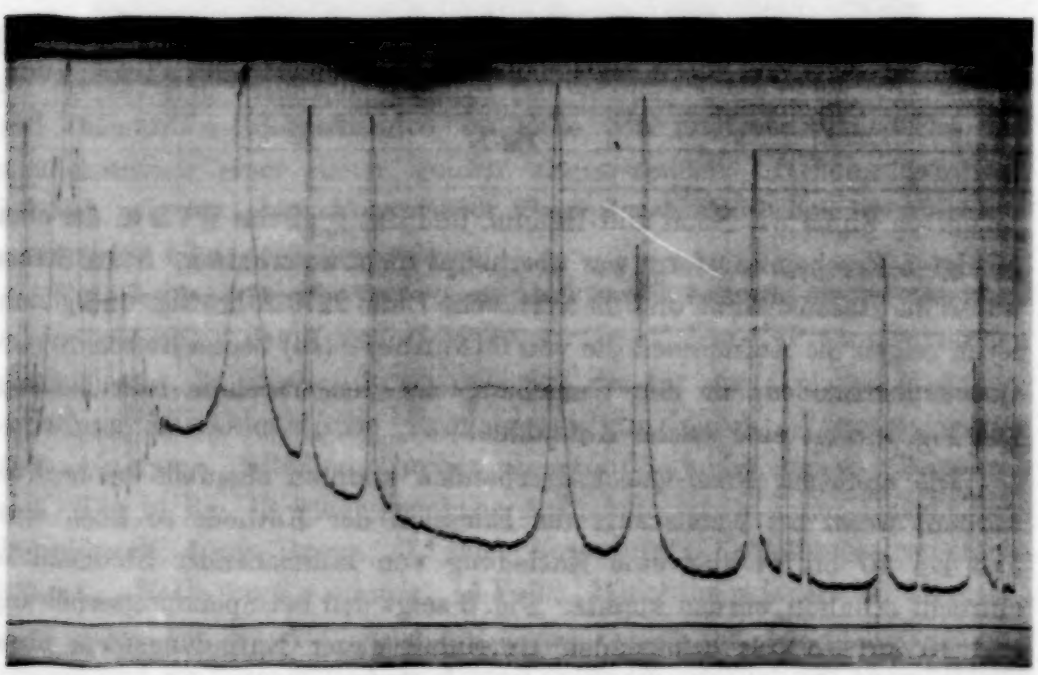


Fig. 6.

Eine andere Aufnahme zeigt Fig. 5 (Quecksilber mit 0,8 mm Helium-Zusatz; Quecksilberdampfdruck etwa 4 mm; Entladungsstromstärke 350 mA; Entladungsspannung 15,5 Volt). Dieses Spektrogramm wurde in der Gegend der Grenze 2^3P_2 bei 2500 Å photometriert (mit dem Registrierphotometer der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt). Die Photometerkurve ist in Fig. 6 wiedergegeben; sie läßt das 24. Glied der Serie $2^3P_2 - m^3D$ noch erkennen und zeigt den Intensitätsverlauf des anschließenden Kontinuums. Die Linie 2270 Å ist auf den Aufnahmen nicht zu sehen. Fig. 5a zeigt eine Vergrößerung der in Fig. 5 wiedergegebenen Aufnahme (Vergrößerungsmaßstab 2:1).

Der Zusatz von Argon (durch Zerstäuben von Wolfram in einer Glimmentladung bestens gereinigt) beeinflußte die Entladungsform im umgekehrten Sinne wie Neon und Helium, und das typische WVL in der eben gezeigten Erscheinungsform war überhaupt nicht zu erhalten. Statt dessen waren die Resonanzlinie und die verbotene Linie 2270 Å kräftig, und gleichzeitig zeigen die Aufnahmen die von Oldenberg (14) beobachteten Argon-Quecksilberbanden in der Umgebung der Resonanzlinie sehr kräftig. Die Fig. 7 zeigt eine solche Aufnahme.

Fig. 7.

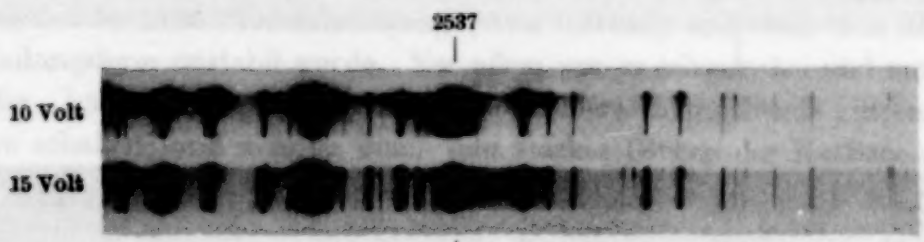


Fig. 8.

Die analogen Neon-Quecksilberbanden konnten ebenfalls beobachtet werden, wenn bei Neonzusatz die Emission der Kathode so hoch war, daß bei 10 bis 11 Volt eine Entladung von hinreichender Stromstärke aufrecht erhalten werden konnte. Fig. 8 zeigt den bei Spannungserhöhung von 10 auf 15 Volt erfolgenden Umschlag dieser Entladungsform ohne WVL in die bei Neonzusatz normale mit WVL.

Bei der Argon-Quecksilberentladung kamen deutlich noch zwei schmale, kontinuierlich erscheinende Bänder heraus bei etwa 2365 und 2285 Å mit starkem Intensitätsabfall nach langen, und schwächerem nach kurzen Wellen; siehe Fig. 9.

Das Zustandekommen dieser Banden, die kaum einer Verunreinigung zuzuschreiben sein dürften, ist vorerst noch ungeklärt.

Es stehen sich somit zwei verschiedene spektroskopische Erscheinungsformen gegenüber, beide entstanden bei demselben Quecksilberdampfdruck, derselben Entladungsspannung und Entladungsstromstärke (und derselben Ionenkonzentration, wie sich weiter unten zeigen wird). Auf der einen Seite typisches WVL, charakterisiert durch vollständige Ausbildung der 2^3P_2-Serie und kräftiges Grenzkontinuum, wobei die verbotene, dem

Fig. 9.

Fig. 10.

Übergang $2^3P_2 - 1^1S_0$ entsprechende Linie 2270 Å nicht zu sehen ist; auf der anderen Seite schwaches WVL, deutliches Auftreten von 2270 Å und Quecksilber-Edelgasbanden im Falle von Edelgaszusatz. Das Zustandekommen einer dieser beiden alternierenden Erscheinungsformen ließ sich, wie wir sahen, in typischer Weise durch Neon- bzw. Argonzusatz hervorrufen oder doch begünstigen.

Entscheidend für die Vermutung, daß es sich hier um einen ausschlaggebenden Einfluß der Konzentration von Quecksilber-2^3P-Atomzuständen handelt, war die Beobachtung, daß sich die für die Quecksilber-Argonentladung charakteristische Erscheinungsform durch Wasserstoffzusatz (0,1 mm; durch Palladiumröhrchen eingeführt) in die andere überführen ließ. Die in Fig. 10 wiedergegebene Aufnahme (etwa 4 mm Quecksilberdampfdruck; 1 mm Argon; 0,1 mm Wasserstoff; Entladungsstromstärke 400 mA; Entladungsspannung 15 Volt; Belichtungsdauer 30 Minuten) zeigt gegenüber der Aufnahme Fig. 7 das Fehlen der Quecksilber-Argonbanden und der Linie 2270 Å, und weist dafür ein ziemlich gut ausgebildetes

WVL auf; unmittelbar vor der Kathode (oberer Rand des Spektrums) ist das Wasserstoffkontinuum zu sehen[1]).

Zusammengefaßt stellt sich der spektroskopische Befund, soweit er im vorliegenden Zusammenhang wesentlich erscheint, folgendermaßen dar:

Das WVL ist immer schwach, wenn die von dem metastabilen Zustand 2^3P_2 in den Grundzustand 1^1S_0 führende „verbotene" Linie 2270 Å stark ist und umgekehrt.

Wenn die Linie 2270 Å stark ist, dann sind auch die Quecksilberbanden bei 2482 und 2476 Å stark und ebenso, bei Edelgaszusatz, die Edelgas-Quecksilberbanden.

Die Linie 2270 Å ist stark:

1. bei reinem Quecksilber, wenn die Spannung zu niedrig ist (kleiner als etwa 10 Volt),

2. auch bei Neonzusatz, wenn die Spannung zu niedrig ist (kleiner als etwa 10 Volt),

3. bei Argonzusatz.

Die Linie 2270 Å ist schwach:

1. bei Quecksilber, wenn die Spannung hoch ist (18 bis 25 Volt), und mitunter bei zufälligen Verunreinigungen;

2. bei Neonzusatz bei normalen Spannungen (12 bis 18 Volt);

3. bei Wasserstoffzusatz, auch wenn zugleich Argon als Zusatz vorhanden ist (2270 Å fehlt ganz),

V. Sondenmessungen. Es war von Interesse, festzustellen, wie in den beiden typischen Fällen am Orte der Beobachtung die Konzentrationen der Ladungsträger und besonders, wie die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen war. Zu diesem Zwecke wurde die von Mott-Smith und Langmuir (15) angegebene und seither schon vielfach erprobte Methodik der Sondenmessungen angewandt. Bei den vorliegenden Sondenmessungen bestand die Sonde aus einer Platindrahtspitze von 0,4 mm Länge und 0,2 mm Durchmesser, die aus einem dünnen Quarzröhrchen herausragte (s. Fig. 1 und 2). Die Entfernung der Sonde von der Kathodenoberfläche war fest und betrug in den verschiedenen Versuchsröhren 8 bis 18 mm. Von einer veränderlichen Anordnung der Sonde wurde abgesehen, da die Einflüsse der verschiedenen Gaszusätze wegen der mangelnden Reproduzierbarkeit der Sondenstellungen nur unsicher festzustellen gewesen wären. Um die Sondenspitze und das Ende des Quarzröhrchens vor der

[1]) Bei einer Entladung in 1 mm Neon und 1 mm Wasserstoff trat das Wasserstoffkontinuum bei etwa 18 Volt und 200 mA mit großer Intensität auf, fast ohne Linien im Ultraviolett.

Bestäubung mit Barium zu schützen, war zwischen Sonde und Kathode ein dünner Nickelblechschirm angebracht, der erst nach dem Formieren der Kathode durch Durchbrennen seiner Halterungsdrähte entfernt wurde.

Die Sondenmessungen wurden vorgenommen bei Entladungen in reinem Quecksilberdampf, in Quecksilberdampf mit Helium-, Neon- und Argonzusatz, und in Quecksilberdampf mit Argon- und gleichzeitigem Wasserstoffzusatz; jeweils bei verschiedenen Quecksilberdampfdrucken, Ionenströmen und Entladungsspannungen; gleichzeitig wurden immer Spektralaufnahmen des Raumes zwischen Kathode und Sonde gemacht.

Die Ergebnisse der Sondenmessungen sind, soweit sie im vorliegenden Zusammenhang interessieren, folgende:

Die Elektronen haben weitgehend Maxwellsche Gechwindigkeitsverteilung. In der logarithmischen Darstellung erstreckt sich die Linearität über zwei bis drei Zehnerpotenzen des Elektronenstromes und über 2 bis 3 Volt. Die mittlere Voltgeschwindigkeit $\bar{V}$ dieser Elektronen schwankt zwischen 0,5 und 0,9 Volt. Die Kurven biegen meist bei wachsenden negativen Sondenpotentialen von der Geraden ab und nehmen häufig einen Verlauf, der wieder durch eine Gerade von wesentlich geringerer Neigung wiedergegeben werden kann. Man kann hieraus auf das Vorhandensein einer schwachen Elektronengruppe von bedeutend höherer mittlerer Voltgeschwindigkeit schließen. Ein solches Zustandekommen zweier Geraden von verschiedener Neigung in der logarithmischen Darstellung wird tatsächlich dann möglich sein, wenn zwei Elektronengruppen mit Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung vorliegen, deren Häufungsstellen hinreichend weit voneinander entfernt sind, vor allem dann, wenn die zahlenmäßige Stärke der schnelleren Gruppe klein ist gegenüber der der langsameren. Man kann in solchen Fällen den Verlauf der zur langsamen Hauptgruppe gehörenden Geraden dadurch verbessern, daß man den Beitrag berücksichtigt, den die Elektronen der schnelleren kleineren Gruppe liefern. Die Größe dieser Korrektur kann man aus dem Verlauf der Geraden, die dem Vorhandensein der schnelleren Gruppe zuzuschreiben ist, durch Extrapolation entnehmen. Fig. 11 b zeigt ein Beispiel einer auf diese Weise korrigierten Kurve, deren Linearität sich über vier Zehnerpotenzen des Elektronenstromes erstreckt.

Die berechneten Elektronenkonzentrationen bewegten sich von $1 \cdot 10^{12}$ bis $5 \cdot 10^{13}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Das Potential der Sondenumgebung war stets 1 bis 2 Volt positiver als das der Anode, nach Berücksichtigung der Kontaktpotentiale; diese wurden gesondert gemessen durch Bestimmung der Potentialdifferenz.

bei der ein mit einem empfindlichen Galvanometer meßbarer Strom von der Kathode zur Anode bzw. zur Sonde erstmalig auftrat.

Die Zuordnung der Sondenmessungen zu den einzelnen Spektralaufnahmen zeigte erwartungsgemäß, daß bei gleicher Ionendichte die mitt-

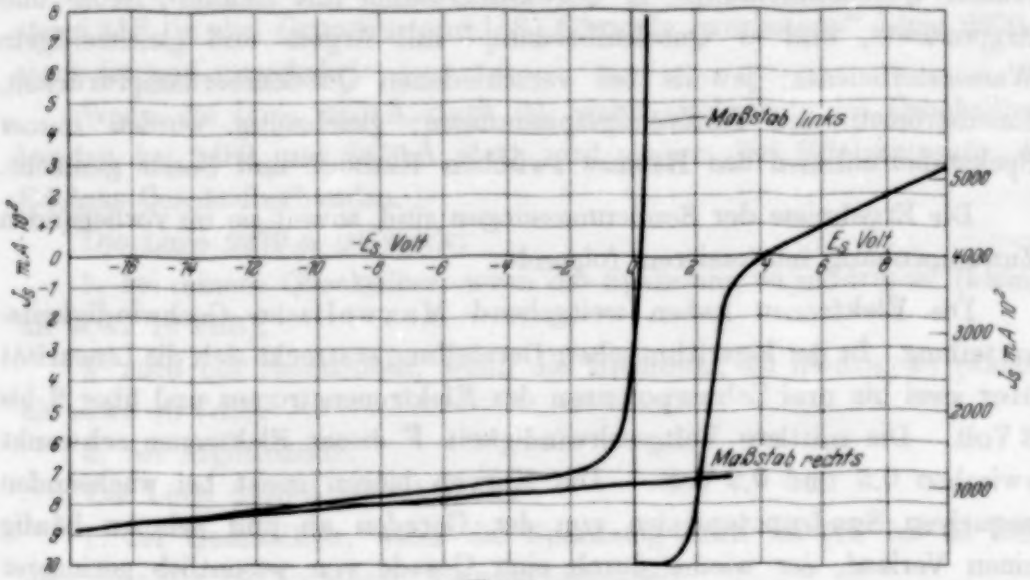


Fig. 11 a.

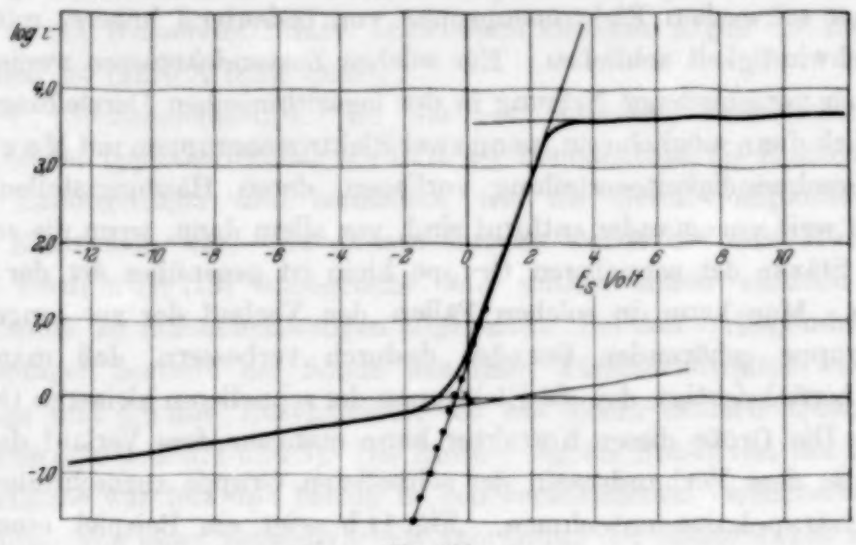


Fig. 11 b.

lere Voltgeschwindigkeit $\overline{V}$ der Elektronen immer größer war (0,7 bis 0,8 Volt), wenn das WVL unter den eingangs geschilderten Begleiterscheinungen nur schwach auftrat oder ganz fehlte, als wenn es voll ausgebildet auftrat (0,5 bis 0,6 Volt). Die Kurven in Fig. 11 und 12 zeigen dies an zwei Beispielen (Fig. 11 a und b: Quecksilberdampfdruck etwa

4 mm, 1 mm Neonzusatz, Entladungsstromstärke 300 mA, Entladungsspannung 15,0 Volt, mittlere Elektronengeschwindigkeit $\overline{V} = 0{,}56$ Volt. Fig. 12a und b: Quecksilberdampfdruck etwa 4 mm, 0,8 mm Argonzusatz, Entladungsstromstärke 200 mA, Entladungsspannung 15,0 Volt,

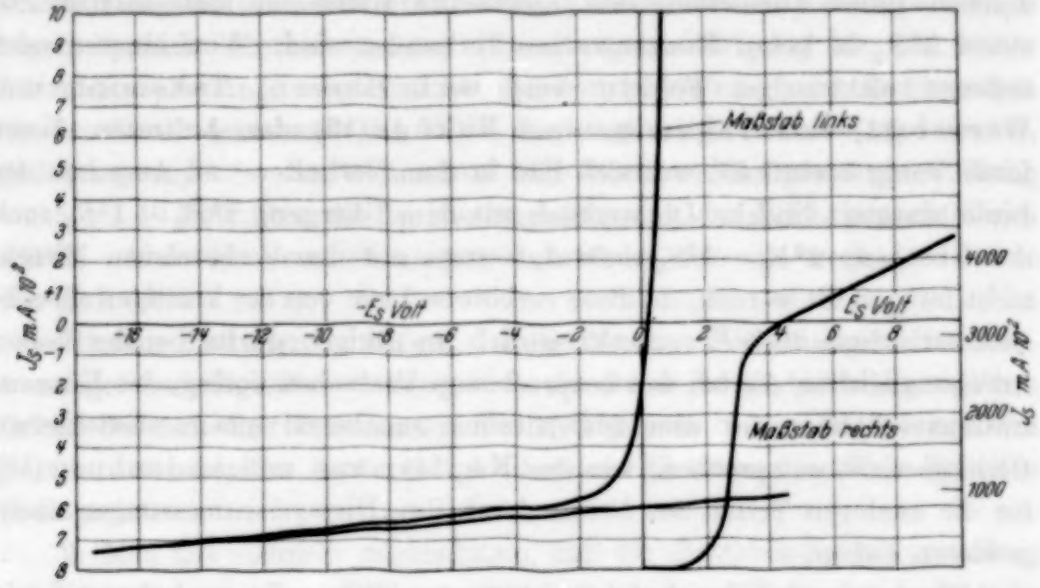


Fig. 12a.

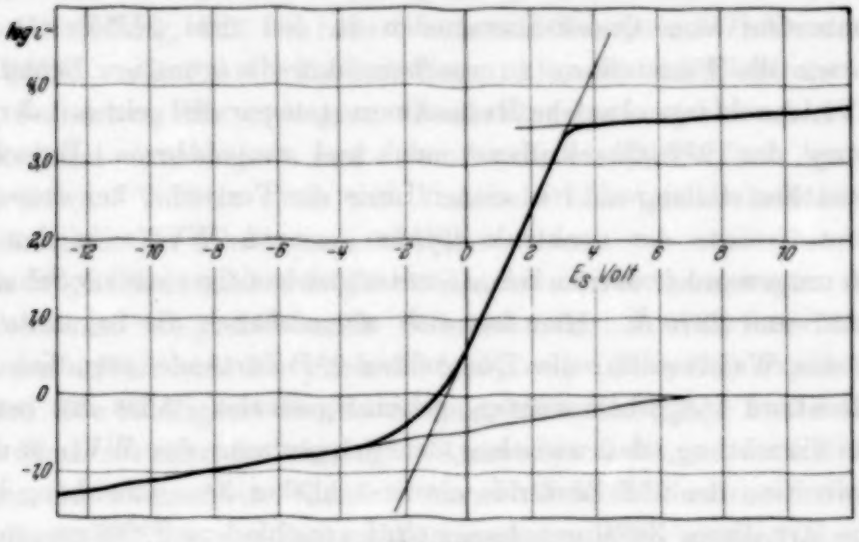


Fig. 12b.

mittlere Elektronengeschwindigkeit $\overline{V} = 0{,}74$ Volt. Der Ionenstrom, den die Sonde bei hohen negativen Potentialen aufnahm, war in beiden Fällen nahezu derselbe).

Daß in der Bogenentladung weder im einen noch im anderen Falle nach außen hin bemerkbare Schwingungen auftraten, wurde mit den

üblichen Mitteln festgestellt (Beobachtung im Drehspiegel; Abhören mit dem Telefon; Röhrenvoltmeter).

VI. Diskussion der Ergebnisse. Wir haben das Auftreten der verbotenen Linie $2^3P_2 - 1^1S_0$ bei 2270 Å sicher vor allen Dingen als ein Zeichen dafür anzusehen, daß Quecksilberatome im metastabilen Zustand 2^3P_2 in hoher Konzentration vorhanden sind. Von inneren oder äußeren elektrischen Feldern wird nach Hansen, Takamine und Werner (11) und Takamine und Fukuda (13) das Auftreten dieser Linie wenig beeinflußt, was sich hier in dem Verhalten und Aussehen der Linie bestätigt findet. Ob zugleich mit dem Übergang $2^3P_2 - 1^1S_0$ auch der Übergang $2^3P_0 - 1^1S_0$ auftrat, konnte mit den vorhandenen Mitteln nicht festgestellt werden, da diese verbotene Linie von der kräftigen Quecksilberserienlinie 2655 Å verdeckt wird. Im übrigen dürfte bei der hohen Anregungsdichte, die bei den besprochenen Versuchen vorlag, das Konzentrationsverhältnis der drei 2^3P-Niveaus annähernd einem statistischen Gleichgewicht entsprechen, wie das Kopfermann und Ladenburg (16) für die analogen Terme des Neons durch ihre Dispersionsmessungen nachgewiesen haben.

Wenn wir also das Auftreten bzw. Ausbleiben der verbotenen Linie 2270 Å als charakteristisch ansehen dürfen für sehr große bzw. sehr kleine Konzentration von Quecksilberatomen in den drei 2^3P-Zuständen, so haben wir die Feststellung zu machen, daß die günstige Beeinflussung des WVL durch irgendwelche Maßnahmen stets parallel geht mit der Unterdrückung der 2^3P-Quecksilberatome, und umgekehrt. Entscheidend für diese Feststellung sind in erster Linie die Versuche, bei denen durch Wasserstoffzusatz der spektrale Typus geringen WVL's in den gegenteiligen umgewandelt werden konnte, unter gleichzeitiger starker Schwächung von 2537 und 2270 Å. Hier hat sich offensichtlich die bekannte Eigenschaft des Wasserstoffs, die Quecksilber-2^3P-Zustände gründlich in den Grundzustand 1^1S_0 überzuführen, geltend gemacht. Alles das berechtigt zu der Vermutung, daß zwischen der Schwächung des WVL und hoher Konzentration der 2^3P-Zustände ein ursächlicher Zusammenhang besteht. Für die Art dieses Zusammenhangs sind verschiedene Erklärungsmöglichkeiten denkbar:

1. Wenn die Konzentration der 2^3P-Quecksilberatome groß ist, dann wird die Ionisation im hohen Maße den Weg über diese schon zu etwa 5 Volt angeregten Atome nehmen (Entladungsform mit vorzugsweise niedriger Entladungsspannung), und der Mittelwert der im Entladungsraum „übrigbleibenden" Elektronenenergie wird höher sein, als wenn

bei derselben erzeugten Ionendichte und derselben Entladungsspannung eine große Anzahl der Ionen in einem Primärakt gebildet werden, so daß der auf diese Weise im Entladungsraum verbleibende Überschuß an Elektronenenergie kleiner wird. Man hätte auf Grund dieser Vorstellung zu erwarten, daß bei weiterer Annäherung an die für den Niederspannungsbogen typische Entladungsform (Spannungserniedrigung bis zur ersten Anregungsspannung, möglichst bei gleicher Ionendichte) die Bedingungen für das Zustandekommen des WVL wieder günstiger würden, und ebenso, daß bei geringer Konzentration von 2^3P-Atomen eine Spannungserhöhung um 5 bis 10 Volt über die Ionisierungsspannung das WVL benachteiligen würde. Aber die Versuche zeigen, daß weder das eine noch das andere der Fall ist.

Hieraus darf man schließen, daß die für das WVL maßgebliche Elektronengeschwindigkeitsverteilung nicht in erster Linie durch die mittlere Größe der bei einer bestimmten Entladungsform in der Entladungsbahn primär entstehenden bzw. übrigbleibenden Elektronengeschwindigkeiten bedingt ist.

2. Man hat vielmehr anzunehmen, daß die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Beobachtungsraum in sekundärer Weise durch die hohe Konzentration von 2^3P-Atomen ungünstigt beeinflußt wird. Das führt zu der Vorstellung, daß bei hoher Konzentration von 2^3P-Atomen zahlreiche Stöße zweiter Art zwischen diesen Atomen und Elektronen stattfinden, bei denen die angeregten Quecksilberatome strahlungslos in den Grundzustand zurückkehren und dabei durch die Abgabe ihrer Anregungsenergie (etwa 5 Volt) in Form von kinetischer Energie die mittlere Voltgeschwindigkeit der Elektronen erhöhen.

Die Möglichkeit solcher Stöße zweiter Art zwischen angeregten Atomen und Elektronen ist grundsätzlich vorhanden und in einer inzwischen erschienenen Arbeit von Latyscheff und Leipunsky (17) explizit nachgewiesen. Die Häufigkeit dieser strahlungslosen Übergänge wird zunehmen mit der Konzentration der angeregten Atome einerseits und der Elektronenkonzentration andererseits. Hieraus ist ersichtlich, daß in einer Entladungsform, die an sich für das Zustandekommen des WVL günstig ist, die Bedingungen für solche Stöße zweiter Art bestimmt mindestens ebenso günstig sind.

Die Sondenmessungen lassen, wie das nicht anders zu erwarten war, im allgemeinen nicht erkennen, welches der Mechanismus der ungünstigen Beeinflussung der Elektronengeschwindigkeitsverteilung war. Die Sondenkurven zeigen nur, allerdings in eindeutiger Zuordnung, daß in den Fällen

mit unterdrücktem WVL die mittlere Elektronengeschwindigkeit immer größer war als in den Fällen mit kräftigem WVL, bei gleicher Ionendichte. Bei Berücksichtigung der Steilheit und der Unsicherheit der Sondencharakteristiken in der unmittelbaren Nähe des Raumpotentialpunktes mußte es von vornherein als aussichtslos erscheinen, nach den Unterschieden gerade in der Konzentration der sehr langsamen Elektronen zu suchen.

Wir hatten also angenommen, daß in den beobachteten Fällen der Grund für das Ausbleiben des WVL tatsächlich in der Erhöhung der mittleren Elektronengeschwindigkeit zu suchen ist; diesen Zuwachs der Elektronenenergie im Beobachtungsraum hatten wir, auf Grund der gleichzeitig beobachteten hohen Konzentration von 2^3P-Quecksilberatomen auf das zahlreiche Vorkommen von Stößen zweiter Art zwischen diesen angeregten Atomen und Elektronen zurückgeführt. Bei dieser Erklärung

Fig. 13.

stoßen wir aber auf folgende Schwierigkeit: Beim Vergleich der Spektralaufnahmen und der zugehörigen Sondenmessungen stellen wir rein qualitativ fest, daß der Übergang zwischen den eingangs charakterisierten spektralen Bildern mit bzw. ohne WVL häufig geradezu alternativ erfolgt, während die gleichzeitig gemessene Erhöhung der mittleren Elektronenenergie sich nur innerhalb des Faktors 2 bewegt. Als Beispiel geben wir in Fig. 13 zwei Aufnahmen wieder: a) Quecksilber mit 0,8 mm Neonzusatz; Entladungsstromstärke 330 mA, Entladungsspannung 14,0 Volt, b) Quecksilber mit 0,9 mm Argonzusatz, Entladungsstromstärke 200 mA, Entladungsspannung 12,5 Volt; der Dampfdruck des Quecksilbers und der Ionenstrom, den die Sonde aufnahm, war in beiden Fällen derselbe. Der Unterschied in der spektralen Intensität an der Grenze ist sehr groß. Die zugehörigen Sondenmessungen ergaben die mittleren Elektronengeschwindigkeiten von 0,77 Volt bei a) und von 0,88 Volt bei b); dabei war die errechnete Elektronengesamtkonzentration bei a) nur etwa $^2/_3$ von der bei b). Nun ist beim Vorliegen Maxwellscher Geschwindigkeits-

verteilung die Zahl der ganz langsamen Elektronen (V klein gegen $\overline{V}$) und ebenso die Zahl der Elektronenstöße, die mit Voltgeschwindigkeiten V erfolgen, die klein sind gegen $\overline{V}$, proportional $1/\overline{V}^{3/2}$, bei gleicher Gesamtkonzentration der Elektronen. Hieraus wird ersichtlich, daß selbst eine Verdoppelung der mittleren Elektronenenergie bei gleicher Gesamtkonzentration die überaus starke Änderung der Strahlungsintensität bei und hinter der Seriengrenze keinesfalls verständlich machen kann, selbst dann nicht, wenn man annimmt, daß sich die Intensität des WVL bei gleichbleibender Ionendichte stärker als mit der ersten Potenz der Elektronenkonzentration ändert in einem bestimmten Geschwindigkeitsintervall.

Ähnliche Schwierigkeiten sind der Gegenstand einer bei der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit erschienenen Untersuchung von Webb und Sinclair (18); die genannten Verfasser untersuchten das WVL von Quecksilberionen und Elektronen in einem Quecksilberdampfstrom, der von einer starken Quecksilberbogenentladung wegdestillierte. Sie belegen ihre Intensitätsmessungen mit Zahlen, die im wesentlichen einer optischen Photometrierung des im Nachleuchten des Quecksilberdampfes sichtbaren scharfen Tripletts entnommen sind, und sie finden, daß diese Nachleuchtintensität sich mit der gleichzeitig gemessenen Elektronengeschwindigkeitsverteilung in einer Weise ändert, die mit der bisher üblichen einfachen Deutung des WVL-Vorganges nicht in Einklang zu bringen ist. Webb und Sinclair versuchen, dieser Diskrepanz durch folgende Vorstellung gerecht zu werden:

Sie nehmen an, daß die Wiedervereinigung von Ionen und langsamen Elektronen durch Stöße schnellerer Elektronen verhindert werden kann, wenn diese Stöße erfolgen, ehe die rekombinierenden Elektronen von den Ionen auf tieferen Energieniveaus gebunden sind, und sie zeigen, daß die Konzentration dieser die Rekombination behindernden Elektronen sich mit der mittleren Elektronenenergie sehr viel stärker ändert als die Konzentration der langsamen rekombinationsfähigen Elektronen.

3. Um nun dem experimentellen Befund der vorliegenden Arbeit gerecht zu werden, sehen wir uns zu einer Darstellung gedrängt, die dieser Annahme von Webb und Sinclair ganz analog ist. Wie wir gesehen hatten, widersprechen die beobachteten Intensitätsverhältnisse und die Ergebnisse der Sondenmessungen der einfachen Annahme, daß bei hoher Konzentration von 2^3P-Quecksilberatomen das beobachtete Ausbleiben des WVL auf die Erhöhung der mittleren Elektronenenergie zurückzuführen ist, die wieder ihrerseits ihren Grund in dem Auftreten zahlreicher Stöße

zweiter Art zwischen 2^3P-Atomen und Elektronen haben soll. Denn wir hatten gefunden (Beispiel siehe Fig. 13), daß die Intensität des WVL sehr stark zurückging, wenn die Konzentration der 2^3P-Atome hoch war, ohne daß gleichzeitig die gemessene mittlere Voltgeschwindigkeit der Elektronen hinreichend größer gewesen wäre, um den Intensitätsrückgang verständlich zu machen. Die Annahme, daß die 2^3P-Atome bei hoher Konzentration durch Stöße zweiter Art mit Elektronen ganz allgemein die mittlere Voltgeschwindigkeit der Elektronen erhöhen und so das WVL benachteiligen, dürfte demnach nicht ausreichen, um den experimentellen Befund verständlich zu machen.

Vielmehr möchten wir annehmen, daß die 2^3P-Atome zwar auch ihre Anregungsenergie strahlungslos in Form von kinetischer Energie abgeben, aber vorzugsweise an solche langsame Elektronen, die sich in der unmittelbaren Nähe von Ionen befinden und daher für die Rekombination an sich in Frage kämen. Die Ökonomie einer derartigen schützenden Wirkung der 2^3P-Atome wäre am größten, wenn wir eine Art von Molekülbildung zwischen Quecksilberionen und 2^3P-Atomen annehmen dürften. Die Möglichkeit bzw. das Vorliegen einer solchen Molekülbildung wäre an Hand der auftretenden Banden (und vielleicht der nicht eingeordneten Linie bei 2262 Å) zu untersuchen. Der tatsächliche Mechanismus der Einwirkung der 2^3P-Atome dürfte jedoch so beschaffen sein, daß die Frage nach einer Molekülbildung zwischen Ionen und 2^3P-Atomen den Sinn einer Frage nach dem gemeinsamen Stoßquerschnitt für ein Ion, ein langsames Elektron und ein 2^3P-Atom bekommt; und diesen Stoßquerschnitt ist man geneigt, als sehr groß anzunehmen.

Auch die Möglichkeit strahlungsloser Rekombinationen unter Einbeziehung der 2^3P-Atome ist nicht ganz von der Hand zu weisen.

Was zum Schluß die charakteristische Einwirkung der verschiedenen Gaszusätze anbelangt, so ist der Verfasser vorläufig der Ansicht, daß es sich hier nur um eine primäre Einwirkung auf die Konzentration der 2^3P-Atome handeln kann, daß also zum Beispiel die Argonatome an dem Mechanismus der Behinderung des WVL nicht unmittelbar beteiligt sind. Denn auch in reinen Quecksilberentladungen waren die beiden Erscheinungstypen mit allen Begleiterscheinungen prinzipiell zu erhalten, wenn auch unsicher und schwer reproduzierbar. Der Zusatz von Argon bzw. Neon war lediglich geeignet, die eine oder die andere Erscheinungsform eindeutig und reproduzierbar herbeizuführen. Argon würde also im Gegensatz zu Helium und Neon die für das WVL nachteilige Bildung bzw. Ansammlung von 2^3P-Atomen begünstigen. Wie im einzelnen diese Beeinflussung der Ent-

ladungsform zu denken ist und inwieweit die für die einzelnen Edelgase verschiedene Fähigkeit, mit dem Quecksilber molekülartige Bindungen einzugehen, dabei eine Rolle spielt, kann aus dem vorliegenden Versuchsmaterial nicht entnommen werden. Insbesondere ist nicht zu entscheiden, ob die im Falle des Argonzusatzes so deutlich auftretende Argon-Quecksilbermolekülbildung (Banden in der Nähe von 2537 Å und möglicherweise die bei etwa 2365 und 2285 Å beobachteten Banden) als Ursache oder als Begleiterscheinung der gleichzeitig beobachteten hohen Konzentration von 2^3P-Quecksilberatomen aufzufassen ist.

Zusätzlich soll noch auf folgendes hingewiesen werden: Die Beobachtung, daß bei zunehmender Senkung der Entladungsspannung die Konzentration der 2^3P-Atome immer höher und das WVL wegen der häufiger werdenden Stöße zweiter Art zwischen 2^3P-Atomen und Elektronen immer schwächer wird, deutet darauf hin, daß bei den vorliegenden Untersuchungen eben diese Stöße zweiter Art die nötige Energie liefern, die den langsamen Elektronen fehlt, um vom Ort des Potentialmaximums (etwa 2 Volt positiver als die Anode) zur Anode gelangen zu können. Der von Druyvesteyn[1]) gemachte Einwand wird davon nicht berührt, solange die Entladungsspannung höher ist als die Anregungsspannung.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt unter Leitung von Herrn Professor G. Hertz, dem ich für sein Wohlwollen und sein förderndes Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Ferner danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die durch Überlassung von Apparaten und Gewährung eines Forschungsstipendiums die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat.

Literaturverzeichnis.

Auf die Ziffern ist im Text der Arbeit Bezug genommen.

1) H. Bartels, ZS. f. Phys. **25**, 378, 1924.
2) F. Paschen, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1926, S. 135.
3) F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. of Stand. Journ. of Res. **2**, 489, 1929.
4) G. Herzberg, Ann. d. Phys. **84**, 565, 1927.
5) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 14, 1926.
6) C. Kenty, Phys. Rev. **32**, 624, 1928.
7) H. P. Robertson u. J. M. Dewey, Phys. Rev. **31**, 973, 1928.
8) J. M. Dewey, Phys. Rev. **35**, 155, 1930.
9) J. Kudar, ZS. f. Phys. **57**, 705, 1929.

---

[1]) M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **64**, 781, 1930.

10) S. Sonkin, Journ. Opt. Soc. **19**, 65, 1929.
11) H. M. Hansen, T. Takamine u. W. Werner, Mathem.-Phys. Mitt. d. Dän. Ges. d. Wissensch. **5**, Nr. 3, 1923.
12) T. Takamine, ZS. f. Phys. **37**, 72, 1926.
13) T. Takamine u. M. Fukuda, Phys. Rev. **25**, 23, 1925.
14) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1927; **51**, 605, 1928; **55**, 1, 1929.
15) J. H. M. Mott-Smith u. I. Langmuir, Phys. Rev. **28**, 727, 1926.
16) H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 51, 1928; **65**, 167, 1930.
17) G. D. Latyscheff u. A. I. Leipunsky, ZS. f. Phys. **65**, 111, 1930.
18) H. W. Webb u. D. Sinclair, Phys. Rev. **37**, 182, 1931.

Zur Frage nach der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke in Steinsalzkristallen.

Von **B. Hochberg** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1931.)

Es wird gezeigt, daß die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz, die in natürlichen Steinsalzkristallen auftreten, nach einem Tempern bis zu Temperaturen, die in der Nähe der Schmelztemperatur liegen, völlig verschwinden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Aufklärung des Unterschiedes, der zwischen den von Quittner und Beran[1]) einerseits, und den im Laboratorium von Prof. Joffé, nämlich von mir und Ant. Walther[2]) andererseits, erhaltenen Ergebnissen über die Leitfähigkeit von Steinsalzkristallen besteht.

Während nach unseren Versuchen sowohl die Anfangs- wie auch die Restleitfähigkeit[3]) von der Stärke des elektrischen Feldes unabhängig

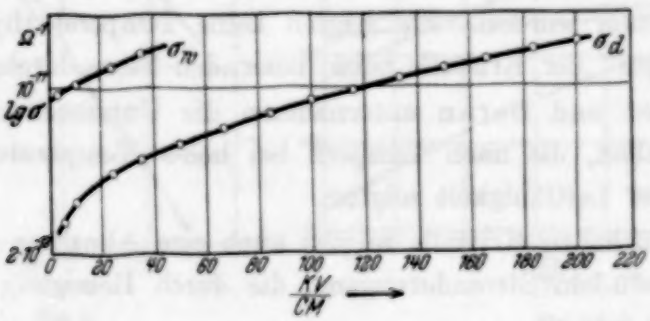


Fig. 1.

sind, und zwar für die Anfangsleitfähigkeit (wahre) bis zu den Feldern 2 bis 3 kV/cm und für die Restleitfähigkeit bis zu Feldern von 15 kV/cm, erhielten Quittner und Beran eine sehr starke Abhängigkeit des Leitvermögens von der Feldstärke nicht nur für den Reststrom, sondern auch für die „wahre" Leitfähigkeit.

In der Fig. 1 sind die Daten für einen von Quittner und Beran gemessenen Kristall vom natürlichen Steinsalz zusammengestellt. Gemäß

---

[1]) O. Beran u. F. Quittner, ZS. f. Phys. **64**, 760, 1930.

[2]) B. Hochberg u. Ant. Walther, ZS. f. Phys. **64**, 392, 1930.

[3]) Anfangsleitfähigkeit nennen wir die Größe $\sigma_0 = J_0/V$, wo J_0 die Stromstärke im Anfangsmoment nach Anlegen der Potentialdifferenz an den Kristall, zu einer Zeit, wo die Gegenspannung noch verschwindend klein ist. Die Restleitfähigkeit ist die Größe $\sigma_r = J_r/V$, wo J_r die Stromstärke bei vollständig ausgebildeter Polarisation ist, nachdem die Abnahme des Stromes mit der Zeit zu vernachlässigen wäre.

diesen Resultaten dürfte vom Ohmschen Gesetz für Dielektrika, sogar in erster Annäherung, keine Rede sein, während nach unseren Versuchen dieses Gesetz für den Anfangsstrom bis zu den Feldern von der Größenordnung 10^6 Volt/cm gültig bleibt.

Die Quittnerschen Versuche zeigen ferner, daß die Restleitfähigkeit bei großen Gradienten größer, als die „wahre" bei kleinen ist (siehe Fig. 1).

Die Versuche von Quittner und Beran sind allerdings für wesentlich größere Felder als die unserigen ausgeführt, aber gerade im Falle kleiner Felder steigt die Leitfähigkeit mit dem Felde schneller als bei großen.

Bis 15 kV/cm, wo nach unseren Versuchen sogar für σ_r das Ohmsche Gesetz gilt, steigt nach den Quittnerschen Daten σ_r auf das Zweifache und σ_0 auf das 1,5fache.

Ein Unterschied zwischen unseren Experimenten und den Versuchen von Quittner und Beran besteht in der Herstellung der untersuchten Kristalle und ihrem Verhalten.

Wir untersuchten Kristalle, die aus dem Schmelzfluß in einer Platinschale gewonnen wurden. Sie zeigten keine Temperaturhysterese[1]) und kein „Reinigen" der Kristalle beim dauernden Stromdurchgang.

Quittner und Beran unternahmen die Untersuchung mit natürlichen Kristallen, die nach Tempern bei hoher Temperatur wesentliche Steigerung der Leitfähigkeit zeigten.

Ihre natürlichen Kristalle zeigten auch eine Abnahme der Leitfähigkeit bei dauerndem Stromdurchgang, die durch Reinigung des Kristalls hervorgerufen ist.

Mit einer solchen elektrischen Reinigung durch einen dauernden Strom bei 1000 Volt und 100° C[2]) wurden alle Kristalle von Quittner und Beran vorbehandelt.

Es ist fraglich, ob diese Reinigung ausreicht, da die nachträglichen Messungen bei höheren Temperaturen und hohen Potentialdifferenzen vorgenommen wurden.

Der Einfluß des Temperns ist aus der Fig. 2 ersichtlich. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit eines natürlichen Salzkristalls aus Bachmut bei Temperatursteigerung ist durch Punkte dargestellt[3]). Der Kristall wurde bei etwa 700° C getempert, wonach σ stark zunahm (Kreise).

---

[1]) Siehe 1. A. Joffé u. E. Zechnowitzer, ZS. f. Phys. **35**, 447, 1926; 2. F. Quittner u. A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929.

[2]) Oskar Beran, Wiener Ber. **134** [2a], 405, 1930.

[3]) Die Messungen wurden bei konstanter Feldstärke 8 kV/cm ausgeführt.

Man sieht, daß auch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur stark geändert wurde.

Für denselben Kristall wurde auch die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Stärke des elektrischen Feldes vor und nach dem Tempern gemessen. Die Ergebnisse sind in der Fig. 3 und in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die feinen Linien beziehen sich auf die nicht getemperten Kristalle, die dicken auf die getemperten. Durch die punktierten Linien sind die

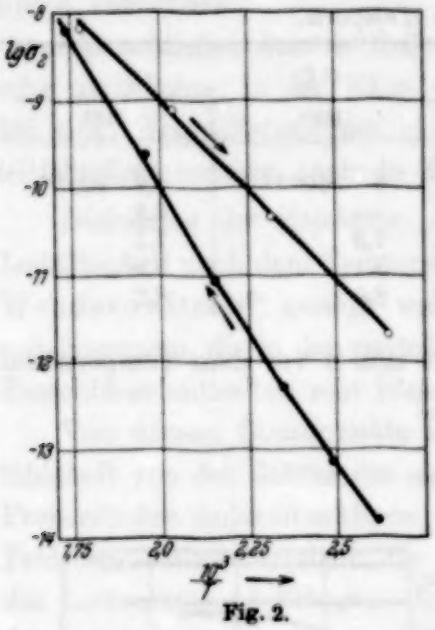


Fig. 2.

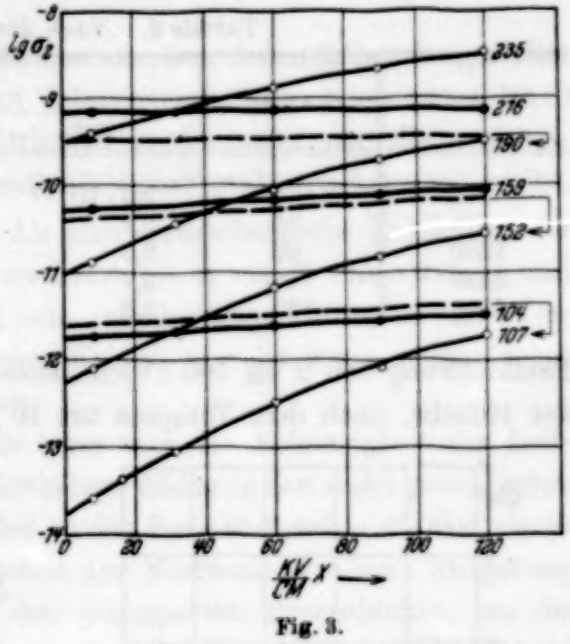


Fig. 3.

Werte der Leitfähigkeit nach dem Tempern angegeben, die zu denselben Temperaturen gehören, bei welchen die Messungen vor dem Tempern durchgeführt waren.

Wie aus den Daten ersichtlich, zeigen die nicht getemperten Kristalle eine sehr starke Abhängigkeit von der Feldstärke, während die getemperten eine recht schwache Abhängigkeit ergeben.

So ändert sich z. B. die Leitfähigkeit für $t = 107^0$ für den nicht getemperten Kristall bei einer Feldänderung von 4 bis 120 kV/cm um das 100fache, während für den getemperten Kristall nur eine Änderung um das 1,6fache beobachtet wurde.

Ein anderer Bachmutsalzkristall, der fast bis zur Schmelztemperatur getempert wurde, ergab eine noch schwächere Abhängigkeit vom Felde. In Fig. 4 sind die Resultate für den betreffenden Kristall eingetragen. Punkte vor und Kreise nach dem Tempern. In diesem Falle, bei einer

Tabelle 1. Vor dem Tempern.

V	X kV/cm	t^0 C			
		107°	152°	190°	235°
100	4	$2{,}1 \cdot 10^{-14}$	$6{,}3 \cdot 10^{-13}$	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$	—
200	8	2,5	8,0	1,35	$4{,}5 \cdot 10^{-10}$
400	16	4,2	—	—	—
800	32	10	22	4,0	7,6
1500	60	38	71	9	12,7
2250	90	89	167	21	22,5
3000	120	177	285	35	30

Tabelle 2. Nach dem Tempern.

V	X kV/cm	t^0 C		
		104°	159°	216°
200	8	$2{,}0 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$6{,}9 \cdot 10^{-10}$
800	32	2,2	—	6,9
1500	60	2,5	7,8	7,1
2250	90	2,7	8,1	6,9
3000	120	3,3	8,9	8,2

Feldänderung von 2 bis 100 kV/cm, ändert sich σ vor dem Tempern um das 10fache, nach dem Tempern um 10%.

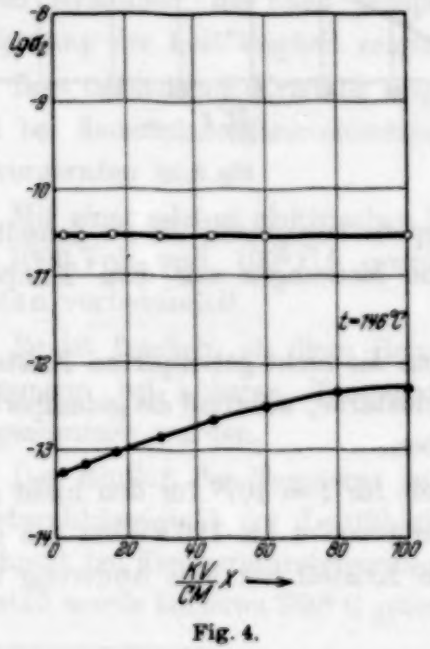


Fig. 4.

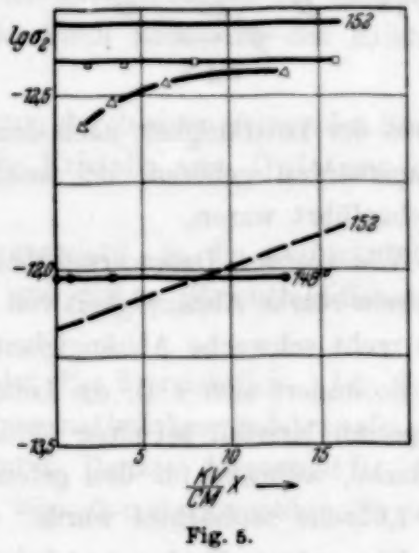


Fig. 5.

In der Fig. 5 sind zum Vergleich Daten für das natürliche, nicht getemperte Salz[1]) (punktierte Linie), für das natürliche getemperte (feine

[1]) Der Wert log σ_r für den nicht getemperten Kristall ist um Eins vermehrt.

Linie), für den Monokristall aus dem Schmelzfluß aus Kahlbaumschem Präparat (dicke Linie) gegeben. Durch Dreiecke sind Messungen vor dem Tempern und Quadrate nach dem Tempern für einen aus einer Lösung hergestellten Kristall eingetragen.

Für den letzten Fall gibt es noch eine Abhängigkeit von σ_r vom Felde; nach dem Tempern hängt aber σ_r fast gar nicht mehr vom Felde ab, wobei auch die Steigerung der Leitfähigkeit nach dem Tempern sehr gering wird[1]).

Alle obigen Daten beziehen sich auf die Restleitfähigkeit. Für die Anfangsleitfähigkeit ist die Abhängigkeit noch viel kleiner, wenn überhaupt vorhanden.

Wir schließen daraus, daß für das aus dem Schmelzfluß hergestellte oder natürliches, in der Nähe der Schmelztemperatur getempertes NaCl bei einer Vergrößerung des elektrischen Feldes nicht nur die Anfangsleitfähigkeit, sondern auch die Restleitfähigkeit praktisch konstant bleibt.

Diskussion der Ergebnisse. Als eine wahrscheinliche Erklärung der Leitfähigkeit nach dem Tempern erscheint, wie es von Zechnowitzer und Wenderowitsch[2]) gezeigt war, eine gleichmäßige Diffusion der Verunreinigungen, die in den natürlichen Kristallen in der Form mechanischer Einschlüsse enthalten sein können.

Von diesem Standpunkte aus kann man die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Stärke des elektrischen Feldes in den nicht getemperten Probestücken dadurch erklären, daß an den Einschlußstellen die elektrische Feldstärke Werte erreicht, die schon zur Stoßionisation und Steigerung des Leitvermögens führen. In den getemperten Probestücken, wo die durch lokale Verunreinigungen bedingten Überspannungen fehlen, bleibt die Leitfähigkeit konstant.

Jedenfalls ist das Vorhandensein der reversiblen Abhängigkeit des Leitvermögens vom elektrischen Felde mit der Anwesenheit der irreversiblen Steigerung der Leitfähigkeit durch Tempern und mit elektrischer Reinigung verknüpft.

In natürlichen Kristallen sind diese irreversiblen Erscheinungen stark auspegrägt, in reinen aus der Lösung erhaltenen Kristallen sehr klein, so daß diese Erscheinung auf chemische Beimengungen und Einschlüsse zurückzuführen sind. Mit dem Mechanismus der Leitfähigkeit reiner Kristalle haben sie nichts zu tun.

---

[1]) Infolge der kleinen Dimensionen der aus der Lösung hergestellten Kristalle war es nicht möglich, zu großen Werten des elektrischen Feldes überzugehen.

[2]) E. Zechnowitzer u. A. Wenderowitsch, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **61**, 645, 1929.

Zusammenfassung.

1. Es sind die Ursachen der Diskrepanz zwischen unseren Ergebnissen und den Resultaten von Quittner und Beran, die sich auf die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Feldstärke beziehen, aufgeklärt.

2. Für Kristalle, die aus dem Schmelzfluß erhalten sind, und für die natürlichen in der Nähe der Schmelztemperatur getemperten Kristalle gilt das Ohmsche Gesetz, sowohl für die Anfangs- wie für die Restleitfähigkeit.

3. Die von Quittner und Beran beobachtete Abweichung vom Ohmschen Gesetz in ungenügend getemperten Kristallen ist mit chemischen Ungleichmäßigkeiten, die bei dem Tempern verschwinden, verknüpft.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. A. Joffé, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut, März 1931.

(Mitteilung aus dem Festigkeitslaboratorium der Technischen Hochschule Berlin.)

Versuche zur Analyse der Einschnürung an Zerreißstäben.

Von **Eberhard Schapitz** in Berlin [1]).

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 21. April 1931.)

Dehnungsmessungen an einzelnen Stabteilen bei Zugversuchen mit zylindrischen Rundstäben. Die Wirkung der Inhomogenität und der Stabkopfsteifung auf die Dehnungsverteilung über die Stablänge. Versuche und Berechnungen über das Höchstlastgebiet. Verfolgung des Einschnürens und Untersuchung der Konturformen zerrissener Stäbe.

I. Die Versuchsaufgaben.

Bei Zugversuchen mit zähen Stoffen konzentriert sich bekanntlich die Verformung auf eine Stabstelle, nachdem die zum Recken erforderliche Kraft einen Höchstwert überschritten hat. Die Kenntnis dieses Einschnürvorganges ist trotz der wertvollen Beiträge [2]), die viele Forscher zur Mechanik des Zerreißversuchs gegeben haben, ziemlich lückenhaft geblieben. Dieser Umstand veranlaßte den verstorbenen Vorsteher des Festigkeitslaboratoriums der Technischen Hochschule Berlin, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Eugen Meyer, eine größere Versuchsreihe anzuregen, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet werden soll.

Die Hauptaufgaben dieser Untersuchung waren:

1. die Bestimmungsgründe für die Lage der Einschnürung aufzudecken,
2. das Verhalten der Zerreißstäbe im Gebiet der Höchstlast experimentell und rechnerisch zu klären,
3. das Einschnüren der Stäbe durch Messungen zu verfolgen.

Bekannt ist, daß während des Lastanstiegs Verschiedenheiten in der Verformung der einzelnen Stabteile, welche an einem genau zentrisch

---

[1]) Dissertation Technische Hochschule Berlin 1930. Herrn Priv.-Dozent Dr.-Ing. Hans Fromm danke ich für viele wertvolle Hinweise, mit welchen er mich bei der vorliegenden Arbeit unterstützt hat.

[2]) Z. B.: P. Ludwik, Elemente der technologischen Mechanik, Berlin 1909; G. Sachs, Bericht d. Werkstoffausschusses d. Ver. d. Eisenhüttenleute Nr. 58, 1925; E. Schiebold u. G. Richter, Mitt. d. deutschen Mat.-Prüfanstalten, Sonderheft V, S. 68f., 1929.

eingespannten Stab von unbegrenzter Länge nur infolge von Inhomogenität des Werkstoffes zu erwarten sind, sich teilweise oder auch völlig wieder ausglätten können[1]). Man kann dabei jedem einzelnen Stabteil für das plastische Dehnen ein eigenes Formänderungsgesetz [$\sigma = f(\varepsilon)$][2]) zuschreiben. Diese Gesetze bestimmen überall am Stabe die Verformung, solange zum Weiterfließen eine Zunahme der zum Recken erforderlichen Kraft in *allen* Stabteilen nötig ist. Die Verschiedenheit der Formänderungsgesetze (Inhomogenität) ist dabei gering, so daß die Dehnung „wesentlich gleichmäßig" bleibt.

Die Einwirkung von den Stabköpfen her äußert sich in einer Ungleichmäßigkeit der Spannungsverteilung[3]) und in einer Hinderung der Querdehnung. Die letztere bewirkt ein Zurückbleiben der dem Stabkopf benachbarten Teile in der Dehnung (Stabkopfsteifung), welche bei kurzen Stäben die Lage der Einschnürung im Sinne einer Verschiebung nach der Mitte hin beeinflußt. Bei Stäben von endlicher Länge ist ein Wechselspiel zwischen Inhomogenität und Stabkopfsteifung zu erwarten, welches auf die Lage der Einschnürung Einfluß haben dürfte. Auch erscheint es denkbar, daß Biegungsmomente, welche von schiefer Einspannung herrühren, die Einschnürung verlagern können. Diese Verhältnisse waren bisher noch nicht genau untersucht worden.

Über die Verformung im Höchstlastgebiet war bis jetzt bekannt, daß der Übergang von der „wesentlich gleichmäßigen" Dehnung zum Einschnüren sich allmählich vollzieht, daß also die Dehnung in den fern der Einschnürstelle gelegenen Teilen erst endigt, wenn die Last schon etwas abgesunken und die Einschnürung schon ausgeprägt ist. Hierfür gab es mehrere Erklärungen[4]); doch war über die Einzelheiten dieses Verformungsablaufs noch nichts bekannt, obwohl derselbe für die Beurteilung der Bruchdehnung von Kurzstäben sehr wesentlich ist. Für die Bezeichnungen[5]), welche man zur Kennzeichnung wesentlicher Merkmale der Verformung eingeführt hatte, fehlte es darum auch an genauen Definitionen.

---

[1]) Vgl. W. Kuntze, Mitt. Staatl. Mat.-Prüf.-Amt **42**, 25—28, 1924.

[2]) $\sigma = \frac{\text{Zugkraft}}{\text{jeweilige Fläche}}$, ε = mittlere Dehnung, bezogen auf die ursprüngliche Länge, an der Stelle des Querschnitts.

[3]) Hierauf führt man die von W. Kuntze u. G. Sachs, Jevons und anderen beobachtete Erscheinung zurück, daß das erste Fließen an Flußeisenstäben zuerst an einem Stabende auftritt.

[4]) Vgl. E. Schiebold u. G. Richter a. a. O., und dagegen G. Sachs, Mechanische Technologie der Metalle, S. 23—25.

[5]) Z. B. Einschnürbeginn, Ende der Gleichmaßdehnung, verfrühte Einschnürung.

Der Ablauf des Einschnürens war bisher nur vereinzelt[1]) verfolgt worden; die Größe des jeweils plastisch noch verformbaren Bereichs war völlig ungeklärt. Die von v. Moellendorff[2]), Schiebold[3]) und E. Siebel[4]) angestellten Untersuchungen über die Endform zerrissener Rundstäbe hatten die Verformungen im Übergangsgebiet unberücksichtigt gelassen, so daß auch hierüber ergänzende Untersuchungen notwendig erschienen.

II. Einfluß der Einspannung auf die Lage der Einschnürung.

Bei schlechter Einspannung eines Stabes wird sich der Zugbeanspruchung stets eine Biegungsbeanspruchung überlagern und die Stelle der größten Anstrengung eines Rundstabes wird mit der Stelle des größten Biegungsmoments zusammenfallen.

Man kann für den allgemeinen Fall, d. h. für exzentrischen Kraftangriff und Mitwirkung von Einspannmomenten, durch eine Rechnung[5]) die ausgezeichneten Werte des resultierenden Biegungsmoments ermitteln und findet dabei nur einen Minimalwert für diese Funktion, der sowohl innerhalb als auch außerhalb der Stablänge auftreten kann. Der größte Wert des Biegungsmoments liegt also stets an einem Stabende.

Die Fragen, ob diese Verteilung auch bei großer plastischer Verformung zwischen Streckgrenze und Höchstlast erhalten bleibt, und ob Biegungsmomente die Einschnürung verlagern können, wurden durch Zerreißversuche mit besonders schlecht eingespannten Stäben aus Messing und Flußeisen geklärt. Dabei schnürten sämtliche untersuchten Stäbe im mittleren Drittel der Meßlänge ein; es kann also erwartet werden, *daß die in der Versuchspraxis vorkommenden Ungleichheiten der Einspannung die Einschnürung bei verformungsfähigen Werkstoffen nicht verlagern können.* Die Ursache für die gleichwohl gelegentlich eintretende Einseitigkeit der Einschnürung ist also im *Werkstoff* zu suchen.

III. Die „wesentlich gleichmäßige" Dehnung.

1. Die Versuchsmethode. Für die Feststellung der Formänderungsgesetze in den einzelnen Stabteilen wurden ursprünglich zylindrische Rund-

---

[1]) W. Kuntze, Mitt. Staatl. Mat.-Prüf.-Amt 1924.
[2]) W. v. Moellendorff, ebenda 1923, S. 60—62.
[3]) E. Schiebold u. G. Richter, a. a. O.
[4]) E. Siebel, Ber. d. Werkstoffausschusses d. Ver. D. Eisenhüttenleute, Nr. 71, 1925.
[5]) Diese Rechnung verdanke ich Herrn Professor Eugen Meyer.

stäbe ohne Unterbrechung gereckt und die örtlichen Dehnungen durch Messung der Durchmesser an einzelnen Stellen[1]) unter jeweils gleichzeitiger Lastablesung bestimmt. Zwischen diesen einzelnen Messungen lagen im allgemeinen 30 Sekunden Pause; die Zeiten wurden festgestellt, um Schlüsse auf die örtlichen Deformationsgeschwindigkeiten ziehen zu können.

Fig. 1 zeigt die zum Messen der Durchmesser verwendete Vorrichtung; welche im Festigkeitslaboratorium konstruiert und hergestellt wurde. Der Stab wird zwischen die Schneiden C_1 und C_2 gelegt und der Durchmesser unter Berücksichtigung einer Konstanten an der Zeißmeßuhr B abgelesen.

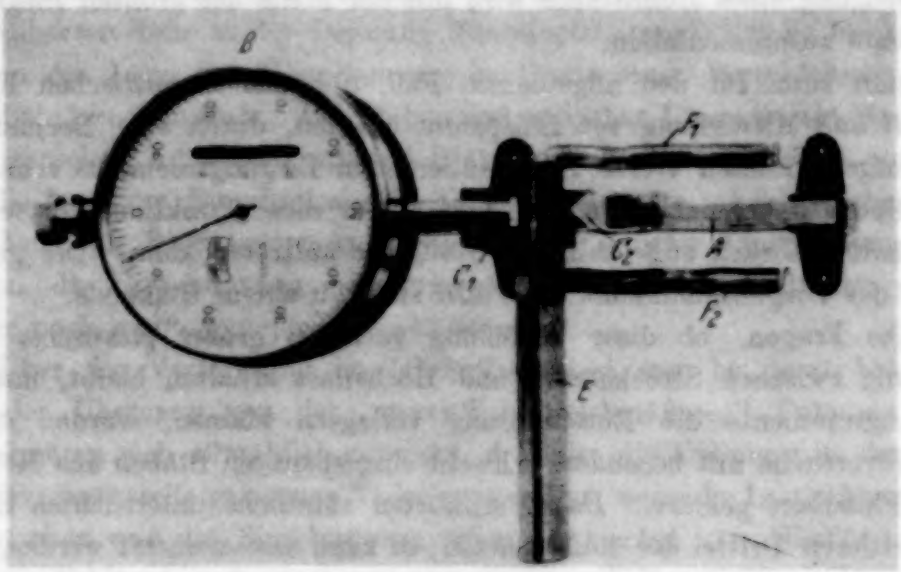


Fig. 1. Meßvorrichtung.

Die Vorrichtung ist mit Hilfe des Lineals E am Stabe selbst geführt. Unter Berücksichtigung der Schneideneindrückung betrug die Genauigkeit der Durchmessermessung $\pm$ 0,01 mm.

Die Probestäbe hatten 20 mm Durchmesser und 180 mm Länge zwischen den Köpfen. Die Gewindeeinspannung gestattete ein nahes Heranführen der Meßvorrichtung an die Stabköpfe; die Einspannköpfe der Maschine ließen dies bei der Normalform nicht zu.

---

[1]) Der arithmetische Mittelwert zweier zueinander senkrechter Durchmesser wurde bestimmt und in die bekannten Formeln $\varepsilon = \left(\frac{d_0}{d}\right)^2 - 1$ und $q = 1 - \left(\frac{d}{d_0}\right)^2$ für die Dehnungen bzw. die Querschnittsverminderungen eingesetzt.

Sämtliche Versuche führte ich auf einer 50 t-Pohlmeyermaschine mit hydraulischem Antrieb durch. Der Kraftanzeiger der Maschine gestattete, die Last auf 20 kg genau abzulesen und 2 kg zu schätzen. Die genaue Eichung mit Hilfe eines Kontrollstabes ergab, daß die Maschinenreibung im Bereich von 0 bis 10 t eine ungefähr konstante Ablesedifferenz von 70 kg bei zunehmender und fallender Last bewirkte. Die Schwankungen der Reckgeschwindigkeit, welche so klein als möglich gehalten wurde, betrugen bis zu $\pm$ 20%, doch gelang bei einigen Versuchen ein wesentlich besseres Konstanthalten.

Die Eigenschaften der Werkstoffe, aus welchen die Probestäbe hergestellt waren, sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Stäbe, die aus gleichem Material bestanden, waren stets auch aus der gleichen Stange gefertigt.

Tabelle der Werkstoffeigenschaften.

Festigkeits- und Dehnungsgrößen sind Mittelwerte aus den Werten von je drei Stäben.

Reihe	Werkstoff	Zugfestigkeit** kg mm^{-2}	Bruchdehnung $l = 5d$	Bruchdehnung $l = 10d$	Gleichmaßdehnung	Bruchquerschnittsverminderung	Obere u. untere Streckgrenze** kg mm^{-2}	Bemerkungen
A	Kupfer	21,2	stat. 0,588 dyn. 0,705*	0,534 0,608*	0,480 0,510*	0,731 0,713*	—	gewalzt u. geglüht
B	Flußeisen	43,1	stat. 0,373 dyn. 0,458*	0,309 0,377*	0,244 0,295*	0,665 0,656*	29,9 28,0	gewalzt u. geglüht
D	Mangan-Siliciumstahl	36,1	0,416	0,343	0,269	0,691	22,7 ?	gewalzt u. geglüht 0,15 % C
E	Chromnickelstahl	88,6	stat. 0,244 dyn. 0,267*	0,176 0,209*	0,108 0,150*	0,598 0,578	76,9 ?	zäh vergütet 4 % Cr Ni

* Mittelwerte aus 2 Stäben. ** Nur an stat. Versuchen ermittelt.

2. Formänderungen und Kräfte. Fig. 2 zeigt den Verformungsverlauf an einem *langen* Flußeisenstab [360 mm Versuchslänge bei 20 mm Durchmesser)][1]). Zwischen den Marken 1 und 16 wird die Verformung von der Stabkopfsteifung nicht gestört; in unmittelbarer Nähe der Köpfe wird die Steifung dagegen gleich nach dem ersten Fließen merklich. Die unregelmäßigen Wellen der Kontur, welche sich in dem Gebiet freier Verformung ausbilden, können sich, wie z. B. bei Marke 12, wieder ausglätten.

[1]) Für solche Auftragungen ist ein Interpolieren nötig, weil die Durchmesser bei verschiedenen Lasten gemessen werden und die Durchmesser-Längenkurven für ein und dieselbe Last gelten sollen. Hierfür kann man genügend genau die Dehngeschwindigkeit zwischen zwei Messungen an einer Marke als konstant annehmen.

Die Vorgänge an Stäben von *normaler* Länge zeigen die Fig. 3 und 4. Die Störung der Verformung durch die Stabkopfsteifung ist an solchen Stäben recht merklich, besonders bei homogenem Werkstoff (Fig. 4). Das Wechselspiel zwischen Inhomogenität und Stabkopfsteifung zeigt sich recht deutlich in Fig. 3. Die Marke VIII liegt anscheinend an der im Werkstoff schwächsten Stelle (sie eilt lange Zeit vor); beim Eintritt der Höchstlast drängt aber die Stabkopfsteifung die schwächste Stelle um einen Markenabstand nach links, so daß der Stab bei Marke VII einschnürt. Der lange Abfall der Durchmesserlängenkurve zwischen I und VI kann durch Überlagerung von Steifung und Inhomogenität zustande gekommen sein.

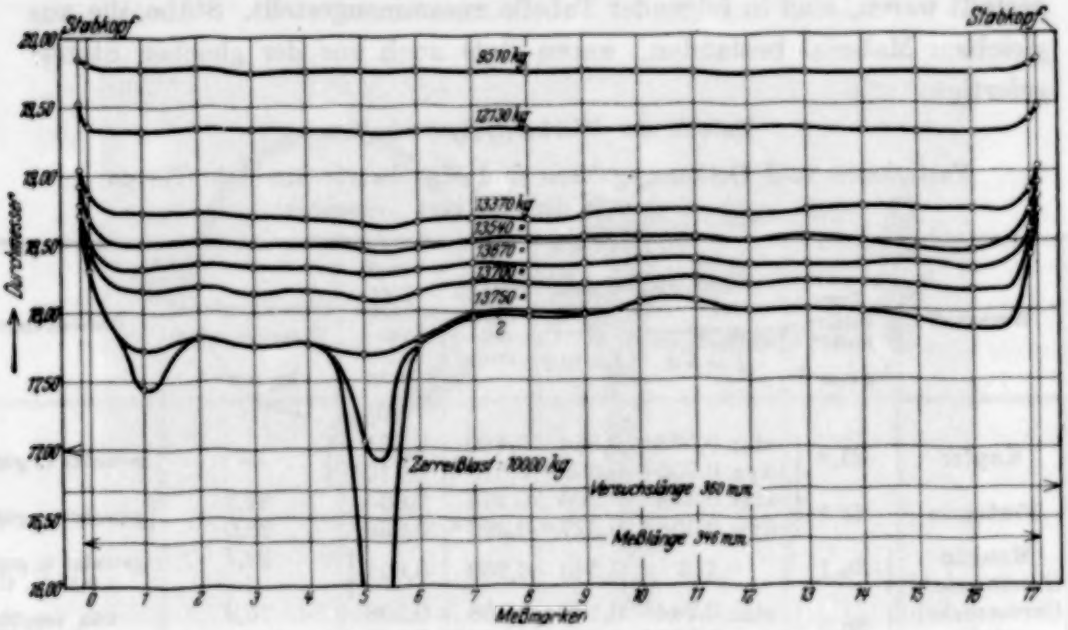


Fig. 2. Verformungsablauf an einem langen Flußeisenstab.

Fig. 3 zeigt auch die von Kuntze und Sachs[1]) beobachteten „Einbrüche" vom einen Stabende her, welche beim Fließbeginn auftreten.

Für den *Beginn* des *Voreilens* des später *einschnürenden* Bereichs können für die einzelnen Werkstoffe charakteristische Angaben nicht gemacht werden. Parallelversuche an je vier Kupfer- und Flußeisenstäben bestätigten, daß man an Stäben aus ein und derselben Stange dieses Voreilen sowohl kurz nach dem ersten Fließen, wie kurz vor der Höchstlast beobachten kann.

Das *Zurückbleiben* der Stabteile an den *Enden* der Meßlänge tritt bei einer Dehnung ein, die selbstverständlich von der Differenz zwischen Meß- und Versuchslänge stark abhängt. Außerdem wirkt aber das Form-

[1]) W. Kuntze u. G. Sachs, ZS. d. Ver. d. Ing. **72**, 1011f. 1928, Nr. 29.

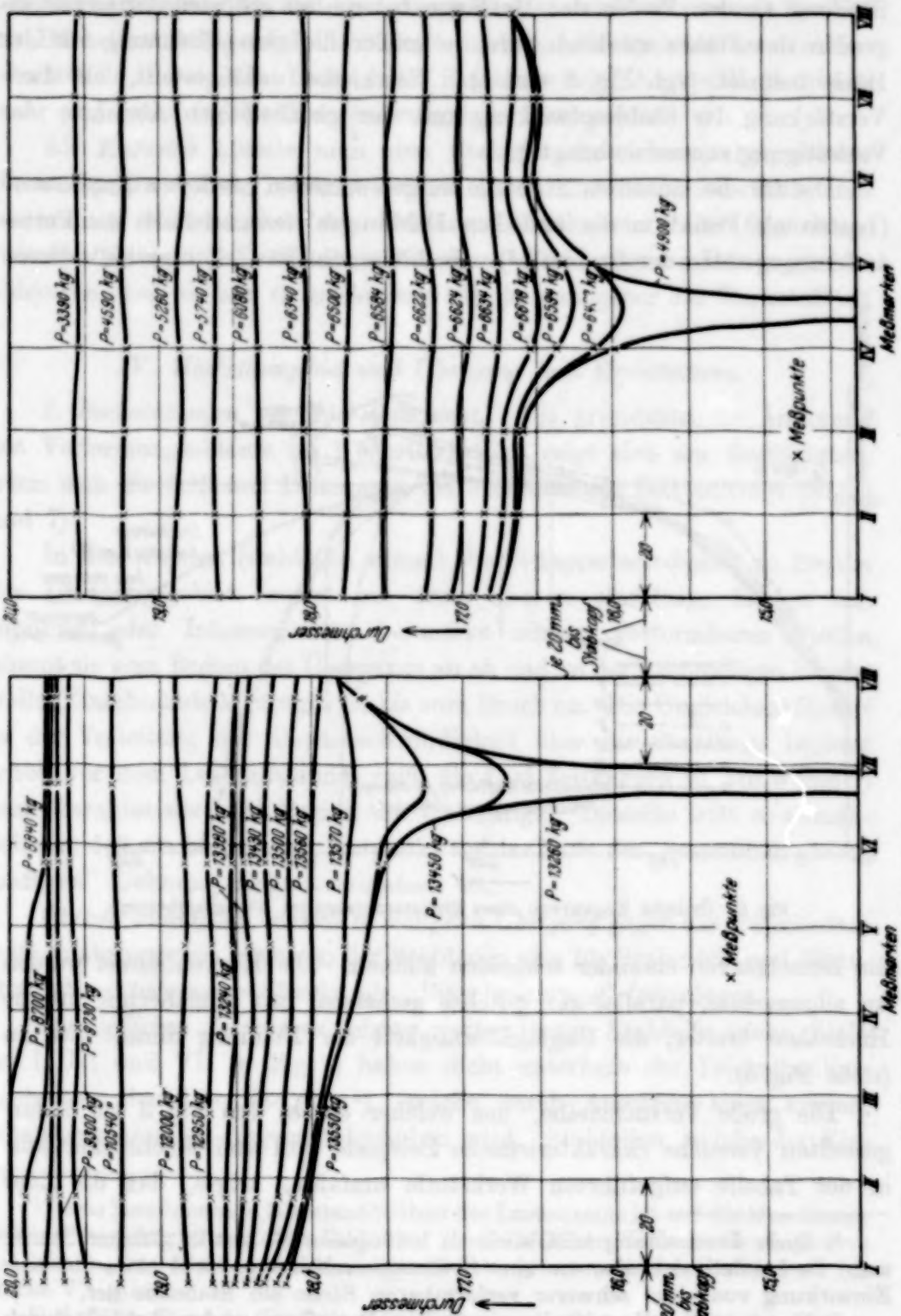


Fig. 4. Verformungsablauf an einem Kupferstab.

Fig. 3. Verformungsablauf an einem Flußeisenstab mit Einschnürung an einem Stabende.

änderungsgesetz des Werkstoffes in der Weise ein, daß die Wirkung der Steifung an den Enden der Meßlänge bei um so größeren Verformungsgraden des Stabes merklich wird, je größer die ganze Dehnung vor der Höchstlast ist (vgl. Fig. 3 und 4). Es bleibe dahingestellt, ob diese Verstärkung der Stabkopfwirkung mit der gleichzeitigen Abnahme der Verfestigung zusammenhängt[1]).

Die für die einzelnen Stabteile aufgenommenen *„örtlichen Zugkurven"* (Lasten als Funktion der örtlichen Dehnungen) kennzeichnen die Formänderungsgesetze der Stabteile[2]). Sie bilden ein Bündel, innerhalb dessen

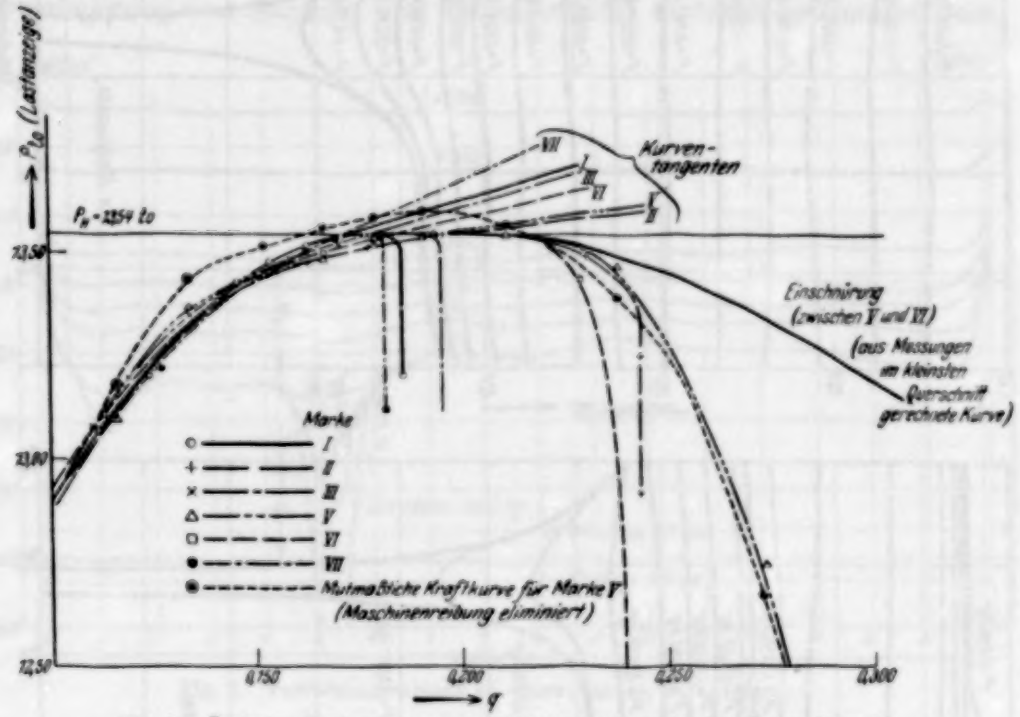


Fig. 5. Örtliche Zugkurven eines Flußeisenstabes im Höchstlastbereich.

die Einzelkurven einander schneiden können. Die Kurvenbündel werden im allgemeinen, parallel zur q-Achse gemessen, mit Annäherung an die Höchstlast breiter, die Ungleichförmigkeit der Dehnung nimmt also zu (siehe Fig. 5).

Die große Versuchsreihe, aus welcher die in den Fig. 3 bis 5 dargestellten Versuche charakteristische Beispiele sind und welche sämtliche in der Tabelle aufgeführten Werkstoffe umfaßte, zeigte, daß die *Lage*

[1]) Diese Erscheinung tritt auch an homogenen Stäben in gleicher Stärke auf. Es handelt sich also um eine Steifungserscheinung, nicht etwa um eine Einwirkung von einer schwerer verformbaren Stelle am Stabende her.

[2]) Vor der Höchstlast ist die gegenseitige Beeinflussung der Stabteile durch ungleiche Spannungsverteilung gering.

der Einschnürung das *Ergebnis eines Wechselspiels zwischen Inhomogenität und Stabkopfsteifung* ist, daß aber dieses Ergebnis vielfach erst mit Eintritt der Höchstlast fertig wird. Die Kraftzunahme verschwindet an der Einschnürstelle zuerst. Mit abnehmender Stablänge wird die Stabkopfsteifung mehr und mehr für die Einschnürungslage bestimmend.

Als *Kurzstab* könnte man eine Stabform bezeichnen, bei welcher ein weit überwiegender, festzusetzender Anteil aller Stäbe innerhalb eines bestimmten Mittelstückes der Meßlänge einschnürt. Die Grenzlänge zwischen Kurz- und Langstab würde dann derart von der Inhomogenität abhängen, daß sie um so größer ausfällt, je homogener der Werkstoff ist.

IV. Höchstlastgebiet und Übergang zum Einschnüren.

1. Beobachtungen im Höchstlastgebiet. Die grundsätzliche Änderung des Verformungsablaufs im Höchstlastgebiet zeigt sich am deutlichsten, wenn man die örtlichen Dehnungen als Funktion der Zeit aufträgt (Fig. 6 und 7).

In den meisten Stabteilen nimmt die *Dehngeschwindigkeit* zu Beginn des Übergangsgebiets zuerst zu, dann ab; an einzelnen, infolge von Steifung oder Inhomogenität besonders schwer verformbaren Stellen nimmt sie vom Beginn des Übergangs an ab und an der nachmaligen Bruchstelle (Einschnürstelle) nimmt sie bis zum Bruch zu. Die Ungleichmäßigkeit in der Verteilung der Dehngeschwindigkeit über die Stablänge beginnt schon vor dem Laststillstand[1]) (vgl. die Last-Zeitkurven in Fig. 6 und 7) und charakterisiert den Beginn des Übergangs. Dieselbe tritt so allmählich ein, daß ein bestimmter Zeitpunkt für das Ende der „wesentlich gleichmäßigen" Dehnung nicht festzusetzen ist.

Ebenso unmöglich erweist es sich, den *Übergang* gegen das *Einschnüren* zeitlich abzugrenzen oder von der Stablänge eine für Stabgröße und Werkstoff charakteristische Strecke als „Einschnürlänge" festzulegen.

Die *örtlichen Zugkurven* schwer verformbarer Stabteile (siehe Stabteil I, III und VII in Fig. 5) haben dicht unterhalb der Höchstlastlinie noch eine deutliche Steigung[2]), welche durch Ansetzen eines kurzen, scharf gekrümmten Bogens aufgehoben wird. Stabteilen, welche der Ein-

---

[1]) Das langdauernde Konstantbleiben der Lastanzeige ist auf die Maschinenreibung zurückzuführen. Ein Bild über den wirklichen Verlauf der Zugkurve soll die in Fig. 5 schematisch eingezeichnete „mutmaßliche Kraftkurve für Marke V" geben.

[2]) Auf Fig. 5 sind die Tangenten an die Zugkurven für eine Last eingezeichnet, welche 20 kg unter der Höchstlast liegt.

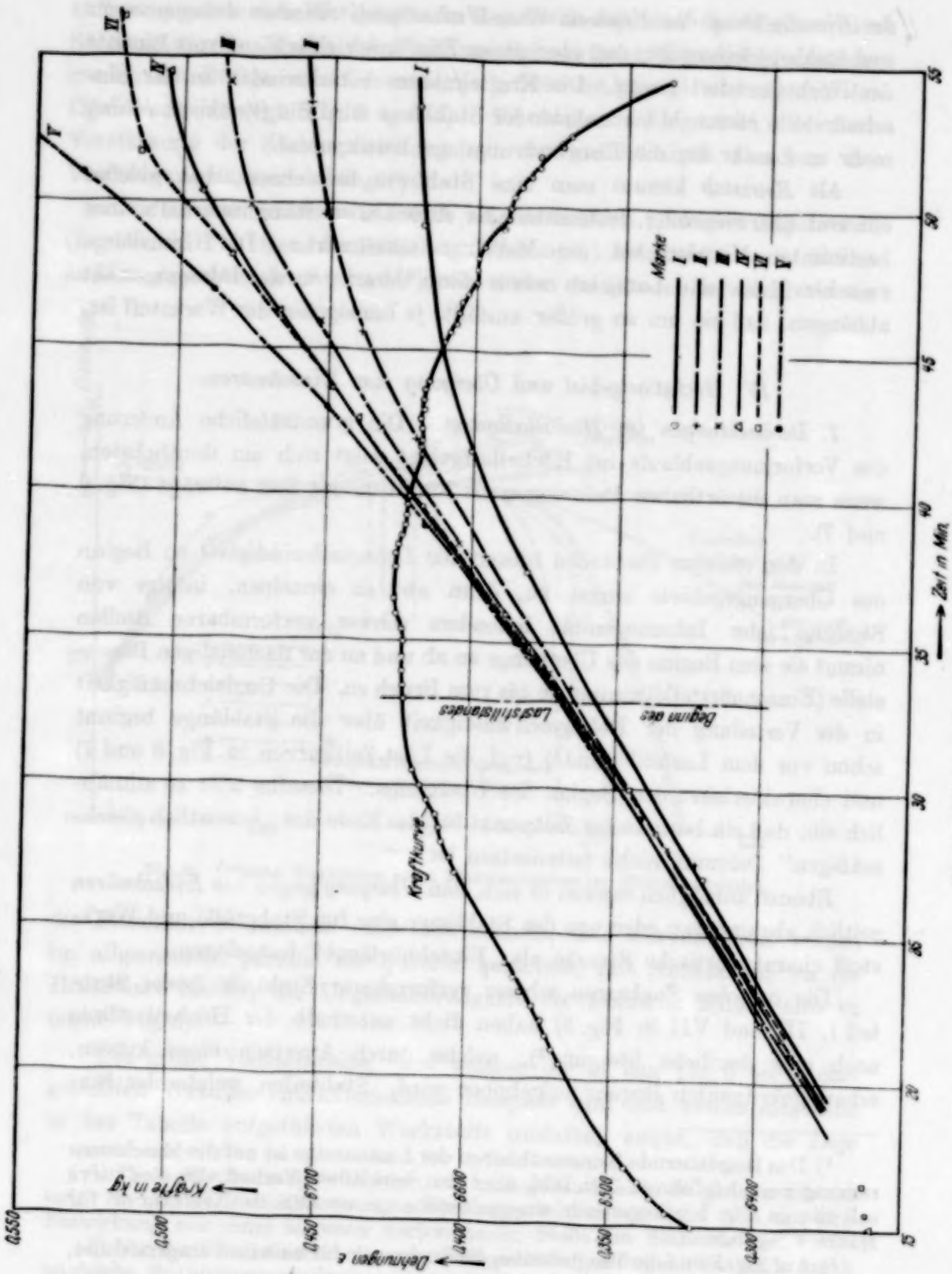


Fig. 6. Dehnungs-Zeitkurven eines Kupferstabes.

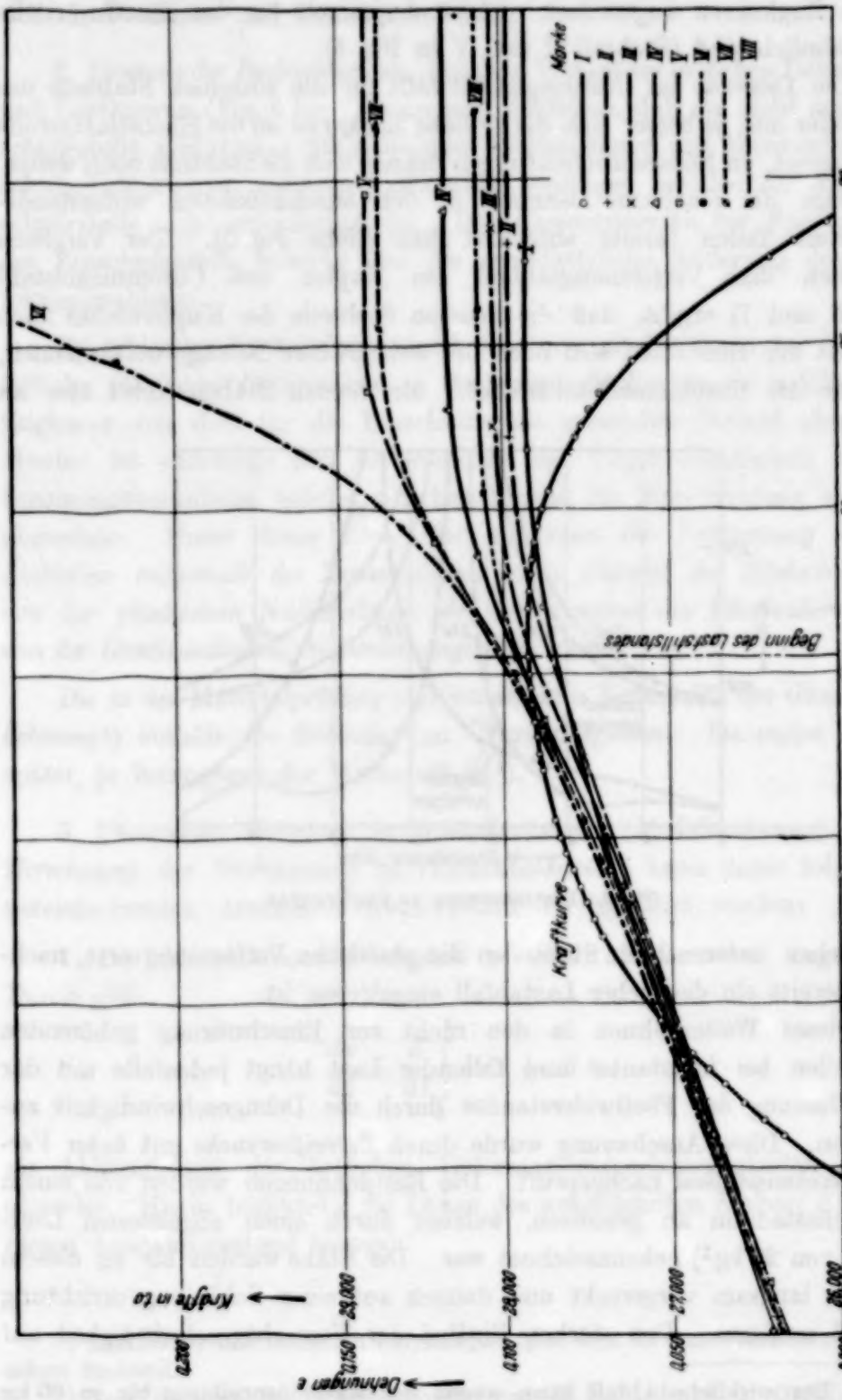


Fig. 7. Dehnungs-Zeitkurven eines Chromnickelstahlstabes.

Fig. 6. Dehnungs-Zeitkurven eines Kupferstabes.

schnürung benachbart sind oder in Nebeneinschnürungen liegen, sind dagegen Zugkurven zugeordnet, welche derjenigen für die Einschnürstelle sehr ähnlich sind (Stabteil II und V in Fig. 5).

Die *Dehnung* im *Übergangsgebiet* fällt für die einzelnen Stabteile um so größer aus, je besser sich die örtliche Zugkurve an die Höchstlastgerade anschmiegt. In Nebeneinschnürungen dehnen sich die Stabteile noch weiter, nachdem die plastische Dehnung in den anschließenden, widerstandsfähigeren Teilen bereits aufgehört hat (siehe Fig. 2). Der Vergleich zwischen dem Verformungsablauf bei Kupfer und Chromnickelstahl (Fig. 6 und 7) ergibt, daß die meisten Stabteile des Kupferstabes nach Eintritt der Höchstlast sich noch um weit größere Beträge weiterdehnen, als die des Chromnickelstahlstabes. Bei beiden Stäben endet aber an

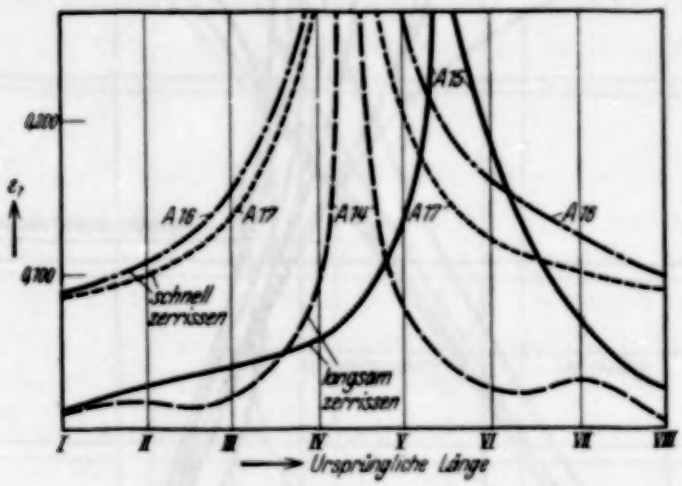


Fig. 8. Restdehnungen an Kupferstäben.

sämtlichen untersuchten Stabteilen die plastische Verformung erst, nachdem bereits ein deutlicher Lastabfall eingetreten ist.

Dieses Weiterdehnen in den nicht zur Einschnürung gehörenden Stabteilen bei konstanter und fallender Last hängt jedenfalls mit der Beeinflussung des Fließwiderstandes durch die Dehngeschwindigkeit zusammen. Diese Anschauung wurde durch *Zerreißversuche* mit *hoher Versuchsgeschwindigkeit* nachgeprüft. Die Restdehnungen wurden von einem Versuchsstadium an gemessen, welches durch einen abgelesenen Lastabfall von 20 kg[1]) gekennzeichnet war. Die Stäbe wurden bis zu diesem Punkte langsam vorgereckt und danach auf einer Schlagzugvorrichtung schnell zerrissen. Den starken Einfluß der Versuchsgeschwindigkeit auf

[1]) Der wirkliche Abfall kann wegen der Maschinenreibung bis zu 90 kg betragen.

die Restdehnungen zeigt Fig. 8 für Kupferstäbe. Ähnliche Bilder ergaben sich für Flußeisen und Chromnickelstahl.

2. Deutung der Beobachtungen. Aus dem Verlauf der örtlichen Dehnungs- und Lastkurven (Fig. 5 bis 7) kann man schließen, daß die nicht zur Einschnürstelle gehörenden Stabteile zum Weiterdehnen mit konstanter Geschwindigkeit einen weiteren Lastanstieg benötigen, welcher für die Einschnürstelle nicht erforderlich ist. Das *Konstantwerden* der *Fließlast* an der Einschnürstelle bewirkt also die grundsätzliche Änderung des Verformungsablaufs.

Bei fehlender Nachwirkung endet demnach mit Erreichen der Höchstlast die plastische Deformation in denjenigen Stabteilen, in welchen die Zugkurve von dem für die Einschnürstelle geltenden Verlauf abweicht. Hierbei ist allerdings von der Wirkung der Ungleichmäßigkeit in der Spannungsverteilung, welche mit dem Beginn der Einschnürung eintritt, abgesehen. Unter dieser Einschränkung kann ***die Verformung in den Stabteilen außerhalb der Einschnürung nach Eintritt der Höchstlast als von der plastischen Nachwirkung, der Abhängigkeit des Fließwiderstandes von der Geschwindigkeit, bestimmt angesehen werden.***

Die in der Materialprüfung viel verwendete Kenngröße der *Gleichmaßdehnung*[1]) enthält die Dehnung im Übergangsgebiet. Sie endet um so später, je homogener der Werkstoff ist[2]).

3. Theorie der Vorgänge im Höchstlastbereich (Modellrechnung). Eine *Berechnung* der Verformung im Höchstlastbereich kann unter folgenden vereinfachenden Annahmen übersichtlich durchgeführt werden:

1. Die *Maschinengeschwindigkeit* v wird als *konstant* angesehen. Damit gilt

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt}\int_0^l \dot{\varepsilon}\, dl = 0 \qquad (1)$$

als Abhängigkeit der örtlichen Deformationsgeschwindigkeiten untereinander. Hierin bedeutet l die Länge des ausgedehnten Stabes; $\dot{\varepsilon}$ ist auf diesen Ausgangszustand bezogen.

---

[1]) Mittelwert der örtlichen Dehnungen über den im wesentlichen zylindrischen Stabteil.

[2]) Vgl. dagegen die Vorstellungen von E. Schiebold u. G. Richter, Mitt. d. deutsch. Mat.-Prüfanstalten, Sonderheft V, 1929, S. 88.

2. Derjenige Anteil der Fließspannung [*Überspannung*][1]), welcher die Verformungsgeschwindigkeit erzeugt, hänge linear von der letzteren ab[2]). Es gelte also:

$$\sigma = \sigma_0 + k\dot{\varepsilon}. \tag{2}$$

Dabei ist die Spannung an der Fließgrenze σ_0 vom Reckgrad abhängig; der „Zähigkeitsfaktor" k wird dagegen als vom Reckgrad unabhängig und als konstant über die Stablänge angenommen.

3. Die bezogenen Spannungen an den Fließgrenzen $\sigma_0 = \frac{P_0}{F}$ seien in der Nähe des Höchstlastpunktes von den Querschnittsverminderungen q linear abhängig. Die Gleichung dieser Spannungen lautet demnach, wenn σ_{HO} die mittlere Höchstlastspannung, $f = \frac{F}{F_0} = 1 - q$ den Querschnitt eines Einheitsstabes, a die „absolute Verfestigungsfähigkeit" bezeichnet:

$$\sigma_0 = 2\sigma_{HO} - a \cdot f. \tag{3}$$

Diese Annahme überträgt den von zahlreichen Forschern[3]) bei gewöhnlichen Versuchen gefundenen linearen Spannungsverlauf im kleinsten Querschnitt auf den Sonderfall der Geschwindigkeit Null.

Setzt man noch $p = \frac{P}{F_0}$ als die auf den Einheitsstab wirkende Last, so ergibt sich durch Umformen und Einsetzen aus (2) und (3) für die Verformungsgeschwindigkeit:

$$\dot{\varepsilon} = -\frac{\dot{f}}{f^2} = \frac{1}{k}\left(\frac{p}{f} - 2\sigma_{HO} + a f\right) \text{ mit } \dot{f} = \frac{\partial f}{\partial t}. \tag{4}$$

Durch Einsetzen von (4) in (1) ergibt sich nach Differentiation und Trennen des Integrals:

$$\dot{p} = \frac{-p \cdot v - \int_0^l a \dot{f}\, dl}{\int_0^l \frac{1}{f}\, dl}. \tag{5}$$

---

[1]) Vgl. Hans Fromm, Verhandlungen des III. Internationalen Kongresses für Technische Mechanik, Stockholm 1930, Bd. II, S. 12.

[2]) Vgl. A. Nádai, Der plastische Zustand der Werkstoffe, Berlin 1927, S. 12/13.

[3]) F. Koerber, Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. **3** [2], 1—15, und andere.

Hierin ist v die Maschinengeschwindigkeit, $\dot{p} = \frac{\partial p}{\partial t}$. Die Verteilung von f und $\dot{f}$ über die Länge ist zunächst unbekannt; man kann noch setzen [vgl. (4)]:

$$\dot{f} = -f^2 \dot{\varepsilon} = -\frac{f^2}{k}\left(\frac{p}{f} - 2\sqrt{p_{H0} \cdot a} + a \cdot f\right). \tag{6}$$

p_{H0} ist die auf den Einheitsstab bezogene Höchstlast der Fließgrenzenkurve[1]), welche anderweitig auch unter dem Namen „Dauerstandfestigkeit" ermittelt wurde.

Von einer angenommenen Verteilung der Konstanten a und p_{H0} über die Stablänge und einem angenommenen Anfangszustand für alle Stabteile ausgehend, kann man aus (5) und (6) durch schrittweises Vorgehen ($\dot{f}$ und $\dot{p}$ zeitlich unveränderlich für kleine Δt) den zeitlichen Verlauf von Kraft und Dehnung in den einzelnen Stabteilen im Höchstlastbereich verfolgen. Zur Verminderung der Rechenarbeit kann man sich die Stäbe aus n Teillängen l_0 zusammengesetzt denken, über welche alle Größen der Gleichungen (5) und (6) als konstant gelten können. Hierfür geht Gleichung (6) über in:

$$\dot{p} = \frac{p \cdot v - l_0 \sum_1^n a \dot{f}}{l_0 \sum_1^n \frac{1}{f}}.$$

Das Ergebnis der Rechnung ist auf Fig. 9 an vier Beispielen gezeigt. Da k willkürlich gewählt ist, beschreiben diese Beispiele nicht ein wirkliches Materialverhalten, sondern ergeben nur einen Einblick in die im Höchstlastbereich zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten.

Auf Fig. 9 erkennt man im einzelnen durch Vergleich von Fall 1 mit Fall 2 den Einfluß der Inhomogenität, durch Vergleich von Fall 1 mit Fall 3 den Einfluß von k und durch Vergleich von Fall 1 mit Fall 4 den Einfluß des Formänderungsgesetzes.

Für den ersten und vierten Fall zeigt Fig. 10 den zeitlichen Verlauf der Dehnung. Die Ähnlichkeit mit den Bildern auf Fig. 6 und 7 wird ohne weiteres erkennbar. Die Verschiedenheit der Geschwindigkeiten am Anfangspunkt hängt mit der Wahl einer in allen Stabteilen gleichen Dehnung zusammen. *Die Restdehnungen fallen um so größer aus, je homogener*

[1]) Kurve der Kräfte an den Fließgrenzen in Abhängigkeit von der Dehnung (nach einem Vorschlag von Hans Fromm).

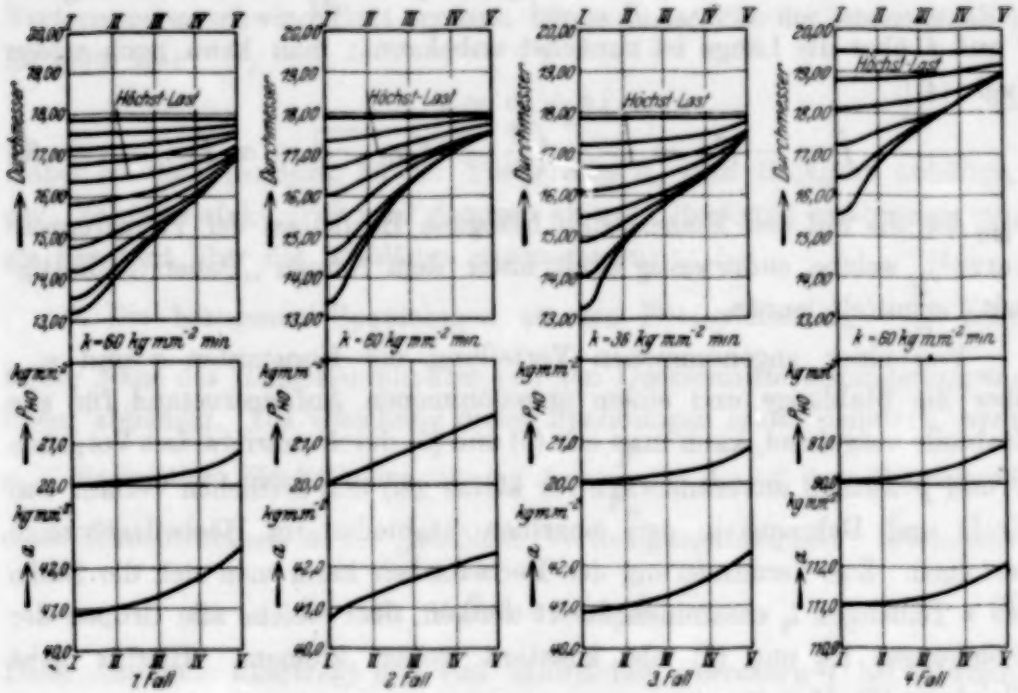


Fig. 9. Errechneter Verlauf des Einschnürens.

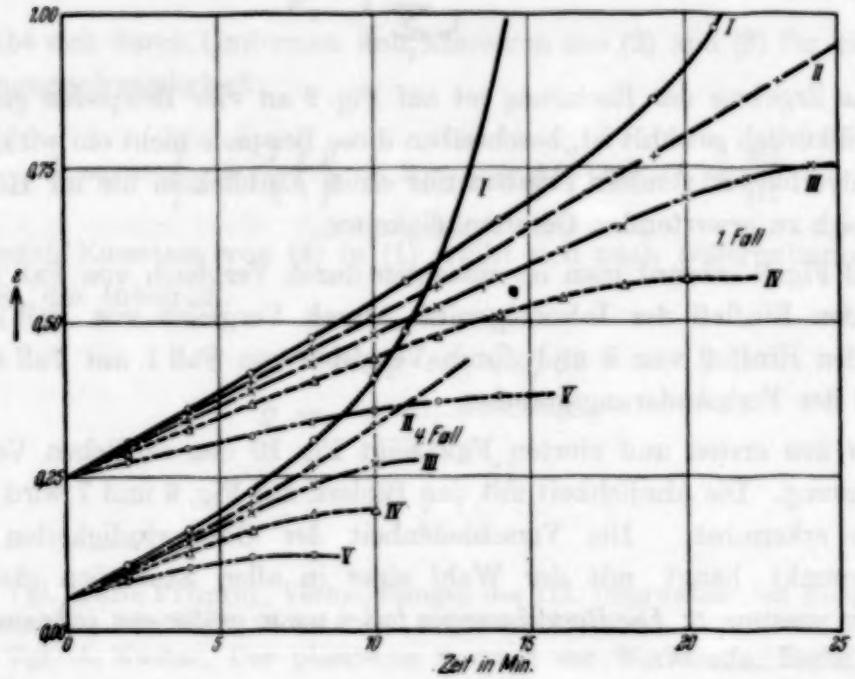


Fig. 10. Errechnete Dehnungs-Zeit-Kurven.

der Stab ist, ferner um so größer, je größer der Zähigkeitsfaktor k und je geringer die Verfestigungsfähigkeit ist. Die Versuche stehen mit dieser Rechnung im Einklang.

Die errechneten örtlichen Zugkurven sind den aus den Versuchen ermittelten gleichfalls sehr ähnlich. Die *Höchstlast* hängt nicht allein von den Eigenschaften der Einschnürstelle allein ab; die anderen Stabteile haben vielmehr nach Maßgabe von k auf diese Größe Einfluß in der Weise, daß die Höchstlast mit wachsender Inhomogenität zunimmt und mit abnehmendem k sinkt. Die Dehnung der Einschnürstelle bei ihrem Eintritt nimmt dagegen sowohl mit zunehmender Inhomogenität, als auch mit abnehmendem k zu.

Für den *Grenzfall*, daß $k = 0$ wird, gehen die Zugkurven für konstante Geschwindigkeit in die „Fließgrenzenkurve" über, deren Gleichung lautet:

$$p = f\,(2\sqrt{p_{H0} \cdot a} - a \cdot f).$$

Jeder Lastgröße ist nur ein Verformungsgrad zugeordnet. Wird die Last an der Einschnürstelle konstant, so endet gleichzeitig die plastische Verformung in allen anderen Stabteilen. Das Übergangsgebiet schrumpft auf einen Punkt zusammen. Wenn sich p mit f und $\dot{f}$ überall nach der gleichen Gesetzmäßigkeit ändert, und außerdem am Höchstlastpunkt die Dehnungen überall gleich sind, so ist keine Ursache für eine Einschnürung erkennbar. Die kleinste örtliche Abweichung führt jedoch zur Einleitung einer bestimmten Einschnürung. Die gesamte Bruchdehnung eines Stabes ist bei denselben Eigenschaften der Einschnürstelle um so größer, je homogener der Werkstoff ist.

Für die *Versuchspraxis* ist noch der Umstand wichtig, daß die durch die Stabkopfsteifung bewirkte *Konizität* der Stäbe mit der Größe der Restdehnungen wächst. Starke Konizität erschwert die genaue Ermittlung der Gleichmaßdehnung an Kurzstäben. Für das Problem der Umrechnung der Bruchdehnungen für Stäbe verschiedenartiger Form ist also die genaue Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten im Höchstlastgebiet notwendig.

V. Die Einschnürung.

1. Der Verlauf des Einschnürens. Um das Einschnüren im letzten Stadium zu verfolgen, ist es erforderlich, für sehr viele, dicht beieinander liegende Punkte der Umrißlinie sowohl die Radien, als auch die axialen Abstände zu bestimmen. Die Verformung läuft in der Nähe des kleinsten Querschnitts kurz vor dem Zerreißen sehr rasch ab; man muß deshalb die

Stäbe in Stufen recken, nach jeder Stufe entlasten und die Kontur auf einer besonderen Meßvorrichtung[1]) aufnehmen. Ein Vergleich der Konturen stufenweise gereckter Stäbe mit den Konturen durchlaufend gereckter ergibt keinen erkennbaren Einfluß der Art der Versuchsdurchführung.

Trägt man die aufgenommenen Konturlinien von der am Stabende befindlichen Endmarke als raumfester Nullmarke aus auf, so kennzeichnet diejenige Strecke, über welche sich zwei nacheinander aufgenommene Kurven decken, den Bereich, in welchem der Stab plastisch nicht mehr verformbar ist.

An je zwei Stäben aus Chromnickelstahl, Manganstahl und Kupfer zeigte sich übereinstimmend, daß die Länge des plastisch noch verformbaren Bereichs bis zum Bruch stetig abnimmt (s. Fig. 11). Der Punkt, von dem an eine Zwischenform von der nächstfolgenden bzw. von der Endform abweicht („Grenzpunkt", „Grenzquerschnitt"), kennzeichnet die Schnittlinie der Staboberfläche mit einer Fläche, welche das noch weiterhin plastisch verformbare Gebiet gegen das sich nur noch elastisch verformende abgrenzt. Er liegt bei allen untersuchten Konturen im konvexen Konturteil; der Wendepunkt liegt also durchweg im noch plastischen Bereich. Die Abnahme des Abstandes der beiderseits des kleinsten Querschnitts gelegenen Grenzpunkte vollzieht sich völlig stetig; es ist also nicht möglich, einen charakteristischen „Einschnürbeginn" oder eine „Einschnürlänge" abzugrenzen.

2. Die Konturform der zerrissenen Stäbe. v. Moellendorff[2]) und E. Schiebold[3]) hatten festgestellt, daß die Konturen zerrissener Stäbe aus verschiedenen Werkstoffen in der Weise miteinander verwandt sind, daß sie geometrisch ähnlich werden, wenn man die axialen Abstände und die Radien mit ungleichen Maßstäben aufträgt. Das Verhältnis der beiden Maßstäbe soll hierbei eine Kennziffer für den Werkstoff sein. Für den konvexen Konturteil soll dabei eine logarithmische Kurve, für den konkaven Teil eine Hyperbel eine brauchbare Näherung ergeben.

---

[1]) Hierfür diente die auf Fig. 1 gezeigte Vorrichtung, deren Teile nach Abnahme des Führungswinkels auf einen Schlitten gesetzt und mit Hilfe einer Schraubenspindel längs der Stabachse verschoben wurden. Die Ungenauigkeit der Spindel betrug $\pm$ 0,02 mm über eine Strecke von 50 mm. Zur Bestimmung aller Konturen wurden die arithmetischen Mittelwerte zweier zueinander senkrechter Durchmesser aufgetragen.

[2]) W. v. Moellendorff, Mitt. a. d. Staatl. Mat.-Prüf.-Amt 1923, S. 60—62.

[3]) E. Schiebold u. G. Richter, Mitt. d. deutschen Mat.-Prüfanstalten, Sonderheft V, 1929, S. 68f.

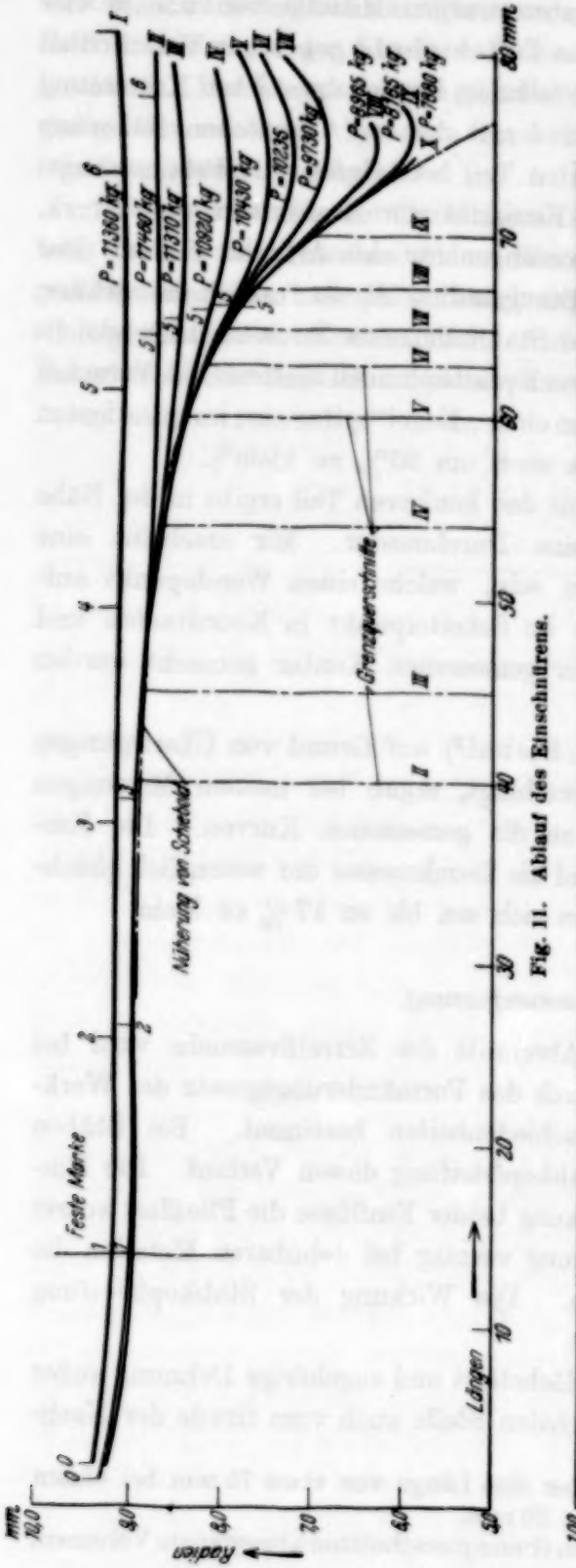


Fig. 11. Ablauf des Einschnürens.

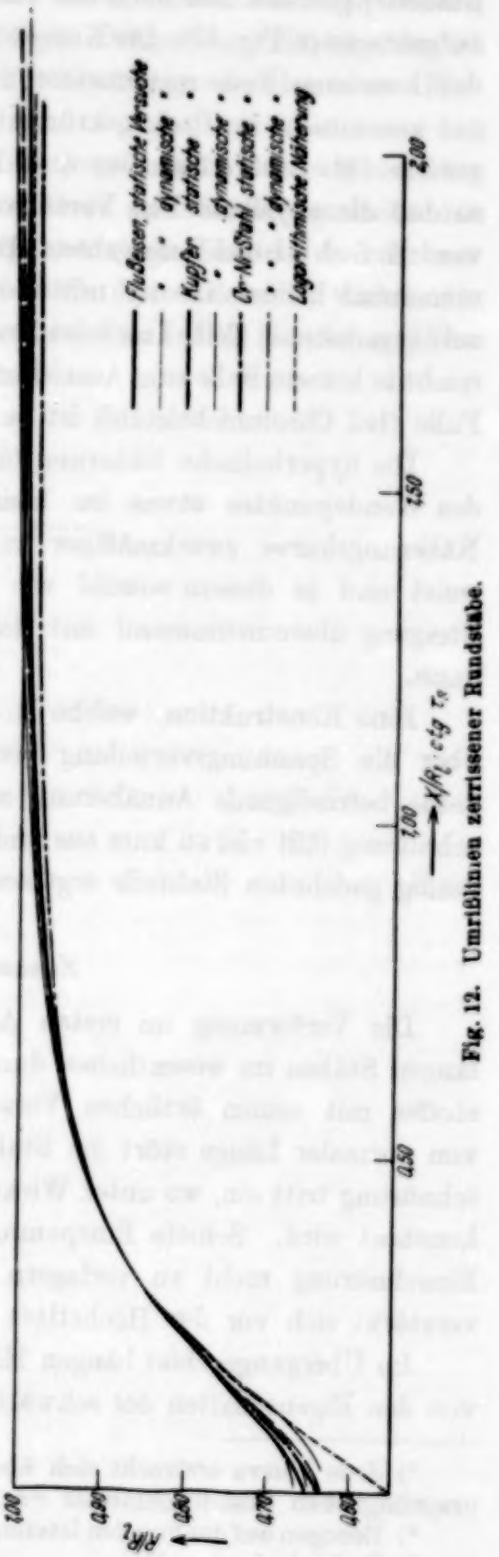


Fig. 12. Umrißlinien zerrissener Rundstäbe.

Zur Nachprüfung dieser Angaben wurden Mittelkurven von je vier Stäben[1]) gebildet und nach den von E. Schiebold gegebenen Vorschriften aufgetragen (s. Fig. 12). Die Kurven fallen im Bereich der starken Krümmung des konvexen Teils miteinander und mit der logarithmischen Näherung gut zusammen, im flach gekrümmten Teil beeinflussen die Bestimmungsgrößen für Restverformung und Konizität die Konturform sehr stark, so daß die physikalischen Voraussetzungen für eine Affinität fehlen. Der von E. Schiebold angegebene Bezugsradius R_l ist manchmal größer, manchmal kleiner als der mittlere Stabhalbmesser im wesentlich gleichmäßig gedehnten Teil. Das beim Bruch plastisch noch verformbare Volumen reicht in keinem Falle zum Ausziehen einer „Kegel"spitze aus; im günstigsten Falle (bei Chromnickelstahl) ist es noch um 30% zu klein[2]).

Die hyperbolische Näherung für den konkaven Teil ergibt in der Nähe des Wendepunktes etwas zu kleine Durchmesser. Mir erscheint eine Näherungskurve zweckmäßiger zu sein, welche einen Wendepunkt aufweist und in diesem sowohl wie im Scheitelpunkt in Koordinaten und Steigung übereinstimmend mit der gemessenen Kontur gemacht werden kann.

Eine Konstruktion, welche E. Siebel[3]) auf Grund von Überlegungen über die Spannungsverteilung vorschlägt, ergab bei meinen Messungen keine befriedigende Annäherung an die gemessenen Kurven. Die Einschnürung fällt viel zu kurz aus und die Durchmesser der wesentlich gleichmäßig gedehnten Stabteile ergeben sich um bis zu 17% zu klein.

Zusammenfassung.

Die Verformung im ersten Abschnitt des Zerreißversuchs wird bei langen Stäben im wesentlichen durch das Formänderungsgesetz des Werkstoffes mit seinen örtlichen Verschiedenheiten bestimmt. Bei Stäben von normaler Länge stört die Stabkopfsteifung diesen Verlauf. Die Einschnürung tritt ein, wo unter Wirkung beider Einflüsse die Fließlast zuerst konstant wird. Schiefe Einspannung vermag bei dehnbaren Metallen die Einschnürung nicht zu verlagern. Die Wirkung der Stabkopfsteifung verstärkt sich vor der Höchstlast.

Im Übergangsgebiet hängen Höchstlast und zugehörige Dehnung außer von den Eigenschaften der schwächsten Stelle auch vom Grade der Nach-

[1]) Jede Kurve erstreckt sich über eine Länge von etwa 75 mm bei einem ursprünglichen Stabdurchmesser von 20 mm.

[2]) Bezogen auf das von den letzten Grenzquerschnitten abgegrenzte Volumen.

[3]) E. Siebel, a. a. O.

wirkung und der Geschwindigkeitsverteilung über die Stablänge ab. Die Restverformungen der einzelnen Stabteile werden durch die Nachwirkung bestimmt. Der Übergang vom gleichmäßigen Dehnen zum Einschnüren ist stetig, ein exaktes Abgrenzen eines Einschnürbeginns oder einer Einschnürungslänge unmöglich.

Während des Einschnürens nimmt der jeweils noch plastisch verformbare Bereich mit fortschreitendem Einschnüren ab. Die Konturlinien der zerrissenen Stäbe haben im Einschnürgebiet einen Bereich, in welchem sie ungefähr affine Kurven sind. Außerhalb dieses Bereichs wirken die Faktoren für die Restdehnungen auch entscheidend auf die Konturform ein.

Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement.

I. Vorbemerkungen.

Von **Willi M. Cohn** in Berlin.

(Eingegangen am 2. Mai 1931.)

Das Ziel der in den folgenden Mitteilungen zu besprechenden Untersuchungen besteht im Auffinden von Tatsachenmaterial, aus welchem die Bedingungen für das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement hervorgehen und aus welchem auf den Träger der beobachteten charakteristischen blauen Leuchterscheinung geschlossen werden kann. Es werden Angaben über die bei den Untersuchungen benutzten Spektrographen und optischen Methoden gebracht.

1. Ziel der Untersuchungen. Ein Befund, über welchen F. Rother und W. M. Cohn[1]) kurz berichtet haben, gab Veranlassung, die Frage näher zu studieren, unter welchen Bedingungen es möglich ist, bei Kathodenstrahlbombardement das Auftreten kontinuierlicher Spektren zu erhalten. Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist hierbei in erster Linie, *Beobachtungsmaterial* zu gewinnen, um die Bedingungen für das Auftreten kontinuierlicher Spektren bei Kathodenstrahlbombardement festzustellen und um daraus auf den *Träger der blauen Leuchterscheinung* mit kontinuierlichem Spektrum Schlüsse zu ziehen. Bei der Darstellung der Versuchsergebnisse wird von den einfachen Erscheinungen ausgegangen, dann folgen die unter komplizierteren Bedingungen erhaltenen, endlich wird eine Deutung früherer Untersuchungen [vgl. F. Rother und W. M. Cohn[2])] gegeben.

Die vorliegenden Untersuchungen lassen in der Hauptsache zwei Gruppen von Erscheinungen erkennen: Kontinua bei Kathodenstrahlbombardement *in Gegenwart von festen Körpern* und solche *in Gegenwart von Gasen oder Dämpfen.* Die beobachteten Erscheinungen sind als Fälle von „Kathodenlumineszenz" anzusprechen (hierbei verstehe ich unter Lumineszenz sowohl Fluoreszenz als Phosphoreszenz), obwohl im allgemeinen derartige Lumineszenzerscheinungen spektrographisch Banden oder Linien aufweisen; in einer späteren Mitteilung findet sich eine Diskussion über die Beziehung der kontinuierlichen Spektren der beobachteten

[1]) F. Rother u. W. M. Cohn, Naturw. **18**, 155—156, 1930.
[2]) F. Rother u. W. M. Cohn, Phys. ZS. **31**, 687—691, 1930.

Leuchterscheinungen zu den Temperaturspektren und über die Möglichkeit einer Verbindung von Lumineszenz- und Temperaturspektren.

Tabelle 1.
Verzeichnis der benutzten Spektrographen.

	Spektrograph I Glasoptik	Spektrograph II Quarzoptik	Spektrograph III Quarzoptik
Fabrikat	Fuess	Fuess	Fuess
Dispersion im Gebiet der größten Auflösung	2,0 mμ/mm	1,9 mμ/mm	1,7 mμ/mm
bei λ =	390 mμ	250 mμ	250 mμ
Ausgenutztes Öffnungsverhältnis des Kameraobjektivs	1 : 10	1 : 5	1 : 5
Plattensorten	Hauff-Extrarapid Agfa-Pan	Hauff-Extrarapid	Hauff-Flavin
Plattengröße	6,5 × 9 cm²	6,5 × 9 cm²	10 × 15 cm²

	Spektrograph IV Quarzoptik	Spektrograph V. Quarzoptik	
		Einstellung I	Einstellung II
Fabrikat	Hilger „E 3"	Schmidt & Haensch „Großer Universalspektrograph"	
Dispersion im Gebiet der größten Auflösung	0,75 mμ/mm	1,3 mμ/mm	0,60 mμ/mm
bei λ =	250 mμ	295 mμ	250 μm
Ausgenutztes Öffnungsverhältnis des Kameraobjektivs	1 : 12	1 : 10	1 : 10
Plattensorten	Agfa-Extrarapid Ilford-Soft-Gradation	Hauff-Ultrarapid	Hauff-Ultrarapid
Plattengröße	9,8 × 25,2 cm²	9 × 12 cm²	9 × 12 cm²

II. Spektrographen. Für die Untersuchungen standen die in Tabelle 1 aufgeführten Spektrographen zur Verfügung; sie werden im folgenden als „Spektrograph I", „Spektrograph II" usf. bezeichnet. Die Untersuchungen wurden in der Hauptsache im Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin ausgeführt, wofür ich Herrn Prof. Dr. W. Friedrich aufrichtigen Dank schulde. Für die Überlassung der Spektrographen I und II möchte ich an dieser Stelle der Firma R. Fuess, Berlin-Steglitz, verbindlichst danken; Herrn Prof. Dr. E. F. Freundlich, Einsteinturm, Potsdam, bin ich für die liebenswürdige Erlaubnis zur Benutzung des Spektrographen IV sehr dankbar; Herrn Prof. Dr. F. Weidert, Berlin-Dahlem, danke ich für Überlassung des Spektrographen V für einige Untersuchungen.

Zur Abbildung der zu untersuchenden Objekte in der Spaltebene der Spektrographen dienten Quarz-Flußspatachromate. Die Spaltweite

der Spektrographen betrug bei den Aufnahmen zunächst im allgemeinen 0,08 bis 0,1 mm; bei sehr lichtschwachen Erscheinungen wurde — wenn festgestellt war, daß ein kontinuierliches Spektrum auftrat — auch zum Teil mit weiterem Spalt gearbeitet, um die kurz- und langwelligen Grenzen der untersuchten Phänomene zu erfassen. Bei denjenigen Aufnahmen, für welche Mikrophotometeraufnahmen angefertigt werden sollten (vgl. unten), hatte es keinen Zweck, einen engeren Spalt zu wählen, als den am Mikrophotometer befindlichen.

Zur Festlegung der Dispersionskurven der Spektrographen dienten Hg-Spektren. Der „mittlere" Hilgerspektrograph (Nr. IV) war mit einer ausschwenkbaren Wellenlängenskale versehen, welche sorgfältig geeicht wurde; bei den übrigen Spektrographen dienten Hg- oder He-Linien zur Festlegung der Wellenlängenskale jeder einzelnen Serienaufnahme. Bei Spektrograph IV war die Platte entsprechend der Diakaustik gekrümmt (Verwendung „extradünner" Platten erforderlich). Die Spektrographen waren auf den mittleren Teil der Spektren scharf eingestellt. Die Entwicklung der Platten fand unter Verwendung von Agfa-Rodinal 1 : 20 statt, welchem eine Tablette Bromkali zugefügt wurde; die Dauer der Entwicklung betrug 5 Minuten.

III. Mikrophotometer. Für die Auswertung der kontinuierlichen Spektren ist die Anwendung von Mikrophotometern unerläßlich, um ein Bild von der Intensitätsverteilung in den Spektren zu gewinnen. Bei meinen Untersuchungen wurde zumeist mit einem *selbstregistrierenden Mikrophotometer der Bauart von Goos und Koch*[1]) gearbeitet, welches die folgenden Konstanten aufwies: Spaltbreite, bezogen auf den Ort der Platte, 0,03 mm bei 2 mm Höhe; die Abbildung der Platte erfolgte mit 18facher Vergrößerung auf dem Eintrittsspalt der Meßzelle. Die Breite der Spektren war so groß, daß sie sich wenigstens über die ganze verfügbare Höhe des Photometerspalts erstreckten. Die Platten wurden mittels eines Rasiermessers mit einem feinen Strich zur Markierung der Ausgangslage versehen; weiterhin wurde durch einen dünnen Draht vor der Zylinderlinse des Photometers über die ganze Länge der Registrierplatte eine Marke gezogen, welche zur Bezeichnung der Nullage bei quantitativen Messungen dienen kann. Das Übersetzungsverhältnis zwischen der Verschiebung der Registrierplatte und der des auszumessenden Spektrums betrug 1 : 1, 2 : 1, 6 : 1 oder 40 : 1. Die Größe der Registrierplatte war 9×24 cm²; während zunächst mit Platten gearbeitet wurde, wurde späterhin Bromsilberpapier der Marke „Agfa-Bromid, Contrast BC 111, weiß, glänzend, kartonstark" benutzt.

[1]) F. Goos u. P. P. Koch, ZS. f. Phys. **44**, 855—859, 1927.

Die Darstellung der Mikrophotometerkurven erfolgt hier derart, daß als Ordinate die Schwärzung der Platte in einem willkürlichen Maßstab, als Abszisse die Wellenlänge (zumeist in zweifacher Vergrößerung gegenüber den Originalspektren) wiedergegeben wird. Durch eine besondere Anordnung war es möglich, zur Aufstellung von Schwärzungskurven sieben verschiedene Filter bekannter Durchlässigkeit vor die Lichtquelle des Photometers zu schalten (vgl. hierzu den Handbuchartikel von Brodhun[1]).

Eine weitere Eichung des Goos-Koch-Mikrophotometers konnte dadurch durchgeführt werden, daß mit ihm die gleichen Platten untersucht wurden, welche mit einem Hartmannschen *Mikrophotometer*[2]) visuell ausphotometriert waren. Für die Überlassung des Hartmannschen Photometers möchte ich auch an dieser Stelle den Herren Professoren Dr. E. F. Freundlich und Dr. W. Grotrian, Potsdam, verbindlichst danken.

Die *photographischen Platten*, welche bei den Spektralaufnahmen benutzt wurden, wiesen nach Untersuchungen der Firma Hauff-Leonar A.-G., Wandsbeck, (unter Verwendung eines Temperaturstrahlers als Lichtquelle mit vorgeschaltetem Lifa-Filter) die folgende Empfindlichkeit auf: Das Maximum liegt bei den Extrarapidplatten bei etwa 4600, bei den Flavin- und Ultrarapidplatten bei 4700 Å; die Flavin- und Ultrarapidplatten weisen eine Sensibilisierungslücke bei 5200 Å auf. Die benutzten panchromatischen und „Ilford-Soft-Gradation"-Platten ergeben den bekannten Verlauf der Empfindlichkeitskurven bis zu etwa 6700 bzw. 7900 Å [vgl. auch Weigert[3]) und Lax und Pirani[4])]. Bei der Auswertung der Spektren ist die spezifische Empfindlichkeit der Platten für bestimmte Teile des Spektrums zu beachten, fernerhin die abnehmende Empfindlichkeit bzw. Gradation der Platten nach kurzen Wellen und die wachsende Dispersion der Spektrographen, sowie die zunehmende Absorption des optischen Systems nach kurzen Wellenlängen.

Infolgedessen wird in einer späteren Mitteilung der Vergleich zwischen der Intensitätsverteilung im Spektrum eines Temperaturstrahlers definierter Temperatur und im Spektrum der blauen Leuchterscheinung durchgeführt; erst auf Grund einer derartigen Untersuchung ist es möglich, Aussagen

---

[1]) E. Brodhun, Photometrie. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel), Bd. XIX, S. 468—538, 1928.

[2]) J. Hartmann, ZS. f. Instrkde. **19**, 97—103, 1899.

[3]) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1927.

[4]) E. Lax u. M. Pirani, Leistungsaufnahme und Strahlung. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel), Bd. XIX, S. 419—443, 1928.

über die absolute Intensitätsverteilung in den gefundenen Spektren zu machen.

Die Beobachtung der bei den Versuchen erhaltenen *Röntgenstrahlung* fand in bekannter Weise mittels Fluoreszenzschirm statt, fernerhin wurden Lochkameraaufnahmen sowie Spektralaufnahmen in einer Seemann-kamera vorgenommen. Zur Untersuchung der *Polarisationseigenschaften* genügten visuelle und photographische Bestimmungen unter Verwendung von Nicolschen Prismen, welche zum Teil mit Teilkreisen usw. versehen waren und welche eine sehr genaue Ablesung gestatteten.

IV. Zusammenfassung. Die in den folgende nMitteilungen darzustellenden Untersuchungen über das Auftreten kontinuierlicher Spektren bei Kathodenstrahlbombardement bezwecken, an Hand eines möglichst umfangreichen Tatsachenmaterials die Bedingungen für das Auftreten kontinuierlicher Spektren in Gegenwart von festen Körpern und in Gegenwart von Gasen oder Dämpfen festzustellen und Klarheit über den Träger der beobachteten Leuchterscheinung zu gewinnen.

Weiterhin werden Angaben über die in den folgenden Untersuchungen benutzten Spektrographen, Mikrophotometer usw. gebracht und einige Bemerkungen über die Auswertung der erhaltenen Spektren angeschlossen.

In der folgenden Mitteilung wird zunächst auf die Untersuchung des sogenannten „Aeonaeffektes" eingegangen. Ich möchte bereits an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. W. Friedrich und Herrn Dr. F. Rother für ihr förderndes Interesse an den ausgeführten Untersuchungen meinen wärmsten Dank aussprechen.

Berlin, Januar 1931.

Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement.

II. Aeonaeffekt.

Von **Willi M. Cohn** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1931.)

Einleitend wird eine Übersicht über frühere Untersuchungen gegeben, welche den Aeonaeffekt zum Gegenstand haben. Dann wird über die Ergebnisse neuer Untersuchungen dieser Erscheinung an Hand von Spektralaufnahmen und Mikrophotometerkurven berichtet. Der Einfluß von Gasen und einige weitere Erscheinungen werden behandelt.

1. Frühere Untersuchungen. Es ist nicht möglich, an dieser Stelle auf die zahlreichen Arbeiten einzugehen, welche sich mit dem Austritt von Elektronen aus kalten Metalloberflächen befassen und die im allgemeinen in der Absicht unternommen waren, festzustellen, ob an Metalloberflächen tatsächlich Elektronenatmosphären auftreten. Besonders Rother[1]) führte eine Reihe von Untersuchungen zu dieser Frage durch, wobei zumeist in hohem Vakuum unter Verwendung eines Interferometerschlittens und bei einem Abstand der Elektroden von einigen Lichtwellenlängen gearbeitet wurde.

Weiterhin fand Lilienfeld[2]), daß bei Verwendung von zwei gegenüberstehenden Schneiden gleicher Form bzw. einer Schneide oder Spitze, welche sich im Abstand von einigen Millimetern von einer Metallplatte befinden, eine Elektronenentladung auf die Anode übergeht (Potentialdifferenz 10^5 bis 10^6 Volt/cm). Es können nunmehr an der Anode ein oder mehrere Punkte auftreten, welche eine *charakteristische blaue Farbe* aufweisen; gleichzeitig wird von der Anode Röntgenstrahlung ausgesandt, welche Lilienfeld für technische Zwecke verwandte. Bei den Untersuchungen dieser sogenannten „autoelektronischen" oder „Aeonaentladung" arbeitete Lilienfeld vielfach auch mit Spitzen, welche zur Verringerung der Austrittsarbeit der Elektronen mit Cäsium oder dergleichen präpariert waren; in gleicher Weise wurden Untersuchungen von Cunradi[3]) durchgeführt.

---

[1]) F. Rother, Phys. ZS. **12**, 671—674, 1911; Dissertation Leipzig 1914; Ann. d. Phys. **44**, 1238—1272, 1914; Phys. ZS. **23**, 423—427, 1922; **27**, 471—472, 1926; F. Rother u. E. Münder, ebenda **30**, 65—68, 1929.

[2]) J. E. Lilienfeld, Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl. **72**. 31—47, 1920; Phys. ZS. **23**, 506—511, 1922; ZS. f. Phys. **15**, 46—50, 1923,

[3]) K. Cunradi, Dissertation Leipzig 1925.

Auch Millikan und Eyring[1]) studierten in grundlegenden Arbeiten den Einfluß verschiedener Oberflächenbehandlung und von Verunreinigungen auf den Austritt von Elektronen aus kalten Metalloberflächen.

In der Arbeit von Rother[2]) wurde nun gezeigt, daß es möglich ist, die autoelektronische Entladung auch im Hochvakuum zu erzielen. Es gelang jetzt der Nachweis, daß ein *kontinuierlicher Übergang* von den Entladungsvorgängen, welche früher von Rother untersucht waren, zu dem Aeonaeffekt im Hochvakuum besteht, und daß es möglich ist, bei sorgfältig entgasten Elektroden den Aeonaeffekt stabil zu erhalten: Mit steigender Spannung erfolgt zunächst nur ein mäßiger Stromanstieg, dann das plötzliche Auftreten der blauen Punkte an der Anode; bei höheren Feldern wird ein ähnlicher Kurvenanstieg der Strom-Spannungs-Charakteristik erhalten wie vor dem Auftreten des Aeonaeffektes. Mit zunehmender Spannung treten weiterhin „*Szintillationen*" auf: Bei kleinen Elektrodenabständen wird an der Stelle des Brennfleckes ein grell leuchtender Punkt sichtbar (unter gleichzeitigem Spannungsabfall und Stromanstieg). Auch bei völlig entgasten Elektroden treten mitunter derartige Szintillationen auf; die Belastung kann hierbei so weit gesteigert werden, daß das Material der Anode bereits stark „angestochen" wird bzw. in Rotglut gerät. Schließlich wird im hohen Vakuum *Funken-* bzw. *Lichtbogen*bildung erhalten.

Millikan und Sawyer[3]) erhielten erstmalig unter ähnlichen Bedingungen bei Verwendung von Kondensatoren im Hochvakuum „heiße Funken", bei denen äußerst kurzwellige Strahlung auftrat (z. B. bis herunter zu 928 Å bei Verwendung von Zinkelektroden).

An neueren Untersuchungen über die autoelektronische Entladung unter verschiedenen Versuchsbedingungen sei die Arbeit von Stern, Gossling und Fowler[4]) genannt. Theoretische Erwägungen über den Austritt von Elektronen aus kalten Metalloberflächen sind insbesondere von Schottky — vgl. etwa[5]) — angestellt worden; die von Schottky verlangte Größe des Feldes (10^8 bis 10^9 Volt/cm) ist von Rother[6]) annähernd erreicht worden. Im übrigen sei auf die zusammenfassenden Über-

---

[1]) R. A. Millikan and C. F. Eyring, Phys. Rev. **22**, 525—526, 1923; **27**, 51—67, 1926; C. F. Eyring, S. S. Mackeown and R. H. Millikan, Phys. Rev. **31**, 900—909, 1928.

[2]) F. Rother, Ann. d. Phys. **81**, 317—372, 1926.

[3]) R. A. Millikan u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **12**, 167—170, 1918.

[4]) T. E. Stern, B. S. Gossling u. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 699—723, 1929.

[5]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63—106, 1923.

[6]) F. Rother, Ann. d. Phys. **81**, 317—372, 1926.

sichten von Nordheim[1]), Darrow[2]) und Compton und Langmuir[3]) verwiesen.

Im folgenden wird über neue Untersuchungen des Aeonaeffekts berichtet, welche unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen wurden. Das Spektrum dieser Erscheinung wurde mit Hilfe von Quarz- und Glasspektrographen untersucht und der Einfluß verschiedener Faktoren auf die auftretenden Erscheinungen studiert.

II. Versuchsanordnung. Die Figg. 1 und 2 zeigen schematisch die gewählte Versuchsanordnung. Der möglichst sauber gearbeiteten und nachgeschliffenen Spitze (*a*) aus Tantalblech von 0,2 mm Stärke steht ein Zylinder (*b*) aus dem zu untersuchenden Material gegenüber [Größe von (*b*) beispielsweise 6 mm Durchmesser und 18 mm Länge]; (*b*) ist auf einem (ungekühlten) Halter (*c*) aus Kupfer befestigt. Der Abstand der Spitze vom Zylinder beträgt hier 0,7 mm. Spitze, Präparat und Kupferhalter befinden sich in einem Glaszylinder, welcher mit einem Pumpansatz versehen ist.

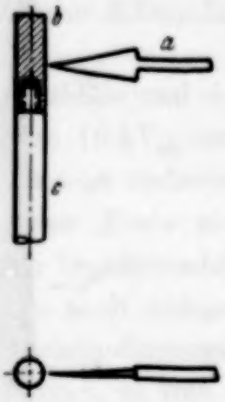


Fig. 1 u. 2.
Aeonarohr.
a = Kathode.
b = Anodenzylinder.
c = Kupferhalter.

Zur Evakuierung wird das Rohr an eine *Hochvakuumanlage* angeblasen, welche aus den folgenden Bestandteilen besteht:

Rotierende Ölpumpe nach Gaede.

Dreistufige Quecksilber-Diffusionspumpe (Hartglas).

U-förmiger Quecksilberbarometerverschluß mit Betätigung von der Vorpumpe aus.

Gasfalle mit flüssiger Luft in einem Dewargefäß.

Sämtliche Verbindungsleitungen auf der Hochvakuumseite sind in Glas zusammengeblasen und fettfrei.

In Fig. 3 ist ein Lichtbild eines Aenonarohres wiedergegeben, bei welchem zwei Spitzen zwei verschiedenen Metallzylindern gegenüberstehen.

Für spektrographische Untersuchungen wird an die Rohre ein *Beobachtungsansatz* angeblasen, welcher derart angeordnet ist, daß mit ihm die Vorgänge an der Spitze und an der Anode verfolgt werden können. Der Beobachtungsstutzen wird mit einem planparallelen Fenster aus Kieselglas

[1]) L. Nordheim, Phys. ZS. **30**, 177—196, 1929.
[2]) K. K. Darrow, Rev. of Modern Physics **1**, 90—155, 1929.
[3]) K. T. Compton u. I. Langmuir, Rev. of Modern Physics **2**, 123—242, 1930.

(Quarzglas) verschlossen, welches auf den Ansatz aufgeschliffen und unter Verwendung von weißem Siegellack oder Picein befestigt ist.

War das zu untersuchende Rohr an die Vakuumapparatur angeblasen, so wurde es zunächst ohne, dann mehrere Stunden mit flüssiger Luft in der Gasfalle ausgepumpt. Rohre ohne aufgekittete Beobachtungsfenster wurden nun 5 bis 6 Stunden lang mit Hilfe eines elektrisch geheizten Asbestofens bei etwa 450° C ausgeheizt, um an den Glaswänden haftende Wasser-

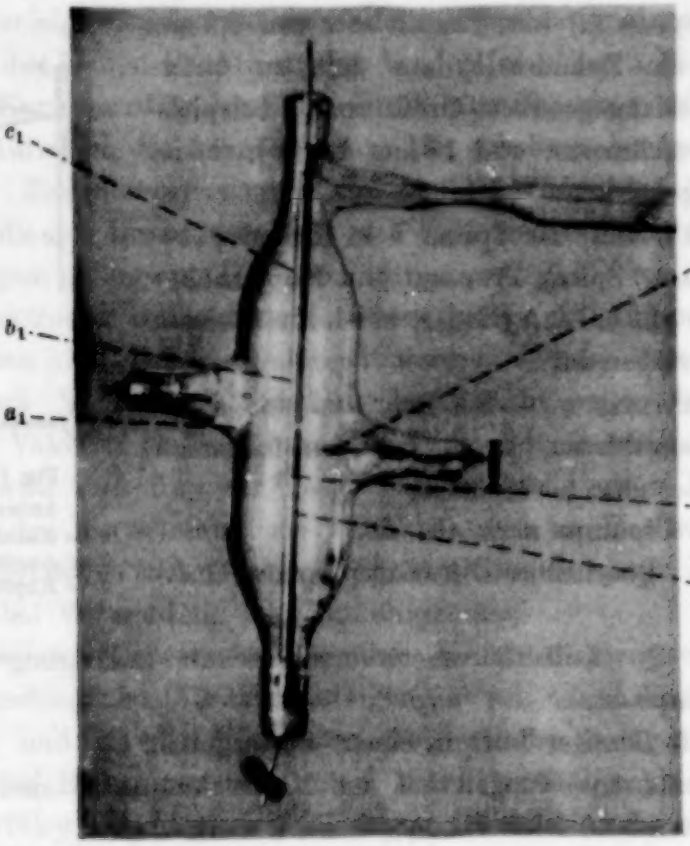


Fig. 3. Aeonarohr mit zwei Spitzen und zwei verschiedenen Anoden.
a_1, a_2 = Kathodenspitzen. b_1, b_2 = Anodenzylinder. c_1, c_2 = Kupferhalter.

häute usw. zu entfernen. Außerdem wurden sämtliche Glasteile bis zur Quecksilberfalle erhitzt. Zum Entgasen der Elektroden wurden der Anodenzylinder und die Kathodenspitze durch Elektronenbombardement wiederholt auf eine so hohe Temperatur erhitzt, wie es ohne Gefährdung der Metallteile möglich war (teilweise wurde hierbei eine Hilfsspitze bzw. ein Draht verwendet). Auf diese Weise war es dann möglich, ein Vakuum von 10^{-6} mm Hg zu erzielen.

Bei Entladungsrohren, welche mit Beobachtungsfenstern versehen waren, mußte vermieden werden, daß die Kittstelle der Fenster beim Ausheizen zu heiß wurde; infolgedessen war es nicht möglich, die letzten Spuren der Wasserhäute an den Beobachtungsfenstern zu entfernen und ein gleich hohes Vakuum wie bei den Rohren ohne Fenster zu erreichen. Sämtliche Untersuchungen fanden bei laufenden Pumpen statt.

Als *Spannungsquelle* stand gleichgerichteter Wechselstrom zur Verfügung: (*a*) Für Spannungen bis 20 kV_{eff} ein Stufentransformator mit Glühkathodengleichrichter nach Wehnelt (Bauart „AFA", Berlin, Heizspannung 2 Volt). (*b*) Für Spannungen bis 80 kV_{eff} ein Hochspannungs-Röntgentransformator mit einem Ventilrohr (Bauart A. Bräuer & Co., Erlangen, Bezeichnung: „Hochleistungs-Ventil-Meteor").

III. Versuchsergebnisse. Wurde nun die Spitze als Kathode und der Zylinder der Figg. 1 bis 3 als Anode geschaltet, so wurde bei 19 kV_{eff} und 1 mA an der Anode bei Hochvakuum das Auftreten eines oder mehrerer Punkte einer *Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe* und erheblicher Intensität beobachtet. Das Auftreten der blauen Leuchterscheinungen erfolgte im allgemeinen erst etwa $^1/_2$ bis 1 Sekunde nach Anlegen der Spannung an das Rohr. Wurden bei den gleichen Betriebsbedingungen die Spitze als Anode und der Zylinder als Kathode geschaltet, so trat in *keinem* Falle die blaue Leuchterscheinung auf. Aus diesen Versuchen folgt, daß für einen Stromübergang im hohen Vakuum die stärker gekrümmte Fläche (hier die Spitze) Kathode sein muß. Es findet weiterhin bei nicht gleich gerichteter Spannung eine Ventilwirkung in dem obigen Sinne statt, auf welche bereits Lilienfeld[1]) und Rother[2]) hingewiesen haben.

IV. Feldänderung. Bei Steigerung der Spannung in der Anordnung der Figg. 1 bis 3 wurde auch hier das Auftreten von *Szintillationen*, dann Lichtbogenbildung zwischen Spitze und Zylinder erhalten; vgl. Kap. I dieser Mitteilung. Ausgehend von der Stelle des Anodenfleckes kam dabei der Anodenzylinder leicht auf Rotglut, welche beliebig bis zu heller Weißglut gesteigert werden konnte [Betriebsbedingungen beispielsweise bei 1100° C (optisch gemessen): 31 kV_{eff} und 10 mA]; es war möglich, bei *kalter* Kathode den Anodenhalter zum Erweichen zu bringen. Andererseits gelang es unterhalb einer bestimmten Spannung nicht, das Auftreten des Aeonaeffektes zu erzielen; bei dem in Fig. 1 dargestellten Rohr lag bei Hochvakuum diese Grenzspannung bei etwa 14 kV_{eff}.

[1]) J. E. Lilienfeld, Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl. **72**, 31—47, 1920; Phys. ZS. **23**, 506—511, 1922; ZS. f. Phys. **15**, 46—50, 1923.
[2]) F. Rother, Ann. d. Phys. **81**, 317—372, 1926.

V. Änderung der geometrischen Verhältnisse. Wird in der Anordnung der Figg. 1 bis 3 der Abstand zwischen der Spitze und dem Anodenzylinder verringert, so genügen bereits geringere Spannungen als oben angegeben zur Erzielung der blauen Leuchterscheinung an der Anode. Bei Abstandsvergrößerung zwischen Spitze und Zylinder ist hingegen eine bedeutend höhere Spannung zur Erzielung des Aeonaeffektes erforderlich; bei einem Abstand von mehr als 4,5 mm gelang es nicht mehr mit den höchsten hier zur Verfügung stehenden Spannungen (80 kV_{eff}), die blaue Leuchterscheinung hervorzurufen. Auch bei einer Spitze, welche einen zu großen Krümmungsradius oder eine ungenügende Politur aufweist, ist eine wesentlich höhere Energie als unter normalen Verhältnissen zur Erzielung des Aeonaeffektes erforderlich — ein Verhalten, welches auf Grund der Ergebnisse der in Kap. I der vorliegenden Mitteilung angeführten Arbeiten zu erwarten ist.

VI. Spektrographische Untersuchungen. Zur spektrographischen Untersuchung der unter den oben erwähnten Anregungsbedingungen auftretenden blauen Leuchterscheinung wurde ein Rohr mit einem Beobachtungsfenster aus Quarzglas verwendet. Die Untersuchungen wurden mit Quarz- und Glasoptik mittels der Spektrographen III und I (vgl. W. M. Cohn[1]) — weiterhin als „Mitteilung I" bezeichnet) vorgenommen. Es soll erwähnt werden, daß bei diesen und den folgenden spektrographischen Untersuchungen die photographischen Platten durch *Bleischirme* geschützt wurden, da in allen Fällen *Röntgenstrahlung* erhalten wurde, welche leicht zu einer Verschleierung der Platten führen konnte.

Von den untersuchten Phänomenen wurde jeweils eine größere Reihe von Spektralaufnahmen aufgenommen, von denen hier nur einige charakteristische Beispiele wiedergegeben werden können. In Fig. 4 ist eine *Serienaufnahme* der blauen Leuchterscheinung an einem Tantalzylinder als Anode mit Quarzoptik wiedergegeben, wobei das Rohr wie oben mit 19 kV_{eff} und 1 mA betrieben wurde, Fig. 5 zeigt eine Serienaufnahme mit Glasoptik. Die Belichtungszeiten sind bei den einzelnen Spektren angeschrieben.

In den Figg. 6 und 7 sind *Mikrophotometerkurven* nach Aufnahmen mit dem Goos-Koch-Instrument wiedergegeben (vgl. Mitteilung I), welche für einige Spektren der Figg. 4 bzw. 5 erhalten wurden; die Vergrößerung des Wellenlängenmaßstabes der Registrierkurven war hierbei im Original gegenüber den Spektralaufnahmen zweifach.

---

[1]) W. M. Cohn, Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. I. Vorbemerkungen. ZS. f. Phys. **70**, 662, 1931.

Die obigen Figuren lassen zunächst erkennen, daß das Spektrum der blauen Leuchterscheinung an der Anode beim Aeonaeffekt *kontinuierlich*

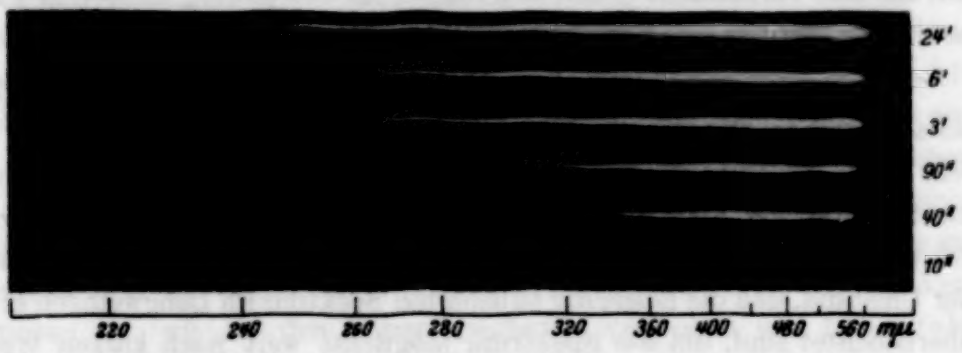


Fig. 4. (Aufnahme BL 82). Serienaufnahme des Spektrums der Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe mit Quarzoptik beim Aeonaeffekt.

Fig. 5. (Aufnahme BL 83). Serienaufnahme des Spektrums der Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe mit Glasoptik beim Aeonaeffekt.

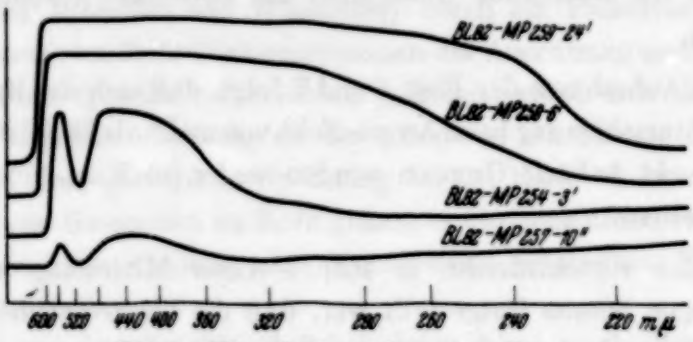


Fig. 6. Mikrophotometerkurven zu Fig. 4.

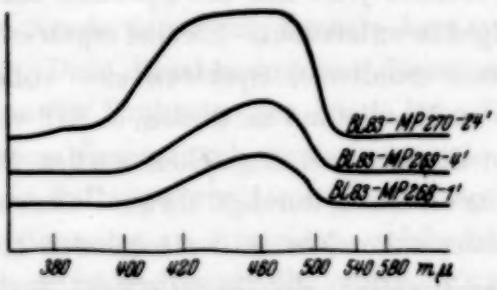


Fig. 7. Mikrophotometerkurven zu Fig. 5.

verläuft. Bei den benutzten Plattensorten (Mitteilung I) ergeben die kurzzeitig belichteten Spektren, daß (photographisch) das *Intensitäts-*

maximum des Kontinuums bei 4500 Å liegt. Das in Fig. 6 bei etwa 5200 Å auftretende Minimum im Verlauf der kurzzeitig belichteten Spektren ist auf die hier vorhandene Sensibilisierungslücke der photographischen Platte zurückzuführen.

Bei den langzeitig belichteten Aufnahmen der Fig. 6 ergibt sich kein scharf ausgeprägtes Intensitätsmaximum, da die Schwärzungskurve hier sehr flach verläuft; hierfür ist einerseits die Tatsache verantwortlich zu machen, daß der Ausschlag des Fadens des Mikrophotometers bei starken Schwärzungen nicht proportional den Schwärzungen verläuft, andererseits der Umstand, daß die langzeitig belichteten Spektren im Langwelligen etwas überbelichtet sind, um das Spektrum möglichst weit nach kurzen Wellen verfolgen zu können.

Der Intensitätsabfall nach kurzen Wellen, welcher bei den beiden obersten Photometerkurven der Fig. 6 beobachtet wird, ist nicht nur durch den Intensitätsabfall im Spektrum der blauen Leuchterscheinung nach kürzeren Wellen bedingt, sondern auch durch die abnehmende Empfindlichkeit der Platte im kurzwelligen Ultraviolett, die abnehmende Gradation der Platten nach kurzen Wellen, die wachsende Dispersion der Spektrographen und die wachsende Absorption des optischen Systems (vgl. auch Mitteilung I).

Aus den Aufnahmen der Figg. 6 und 7 folgt, daß sich das Spektrum der blauen Leuchterscheinung beim Aeonaeffekt von mehr als 6500 bis mindestens 2150 Å erstreckt (scharfe Grenzen wurden weder im Kurz- noch im Langwelligen erhalten).

Da in den verschiedenen, in Kap. I dieser Mitteilung aufgeführten Untersuchungen bereits festgestellt war, daß die blaue Leuchterscheinung an der Anode auch dann auftritt, wenn beliebige Materialien als Anode verwendet werden, wurden jetzt nur die Spektren der Leuchterscheinung an *Tantal* und *Molybdän* untersucht. Hierbei ergab es sich, daß die unter gleichen Verhältnissen erhaltenen Spektren eine völlig *übereinstimmende Intensitätsverteilung* im Kontinuum aufwiesen, so daß von einer Wiedergabe weiterer Kurven an dieser Stelle abgesehen werden kann. Hingegen ergaben sich bei der hier erstmalig durchgeführten Untersuchung von Thorium besondere Verhältnisse, auf welche in der folgenden Mitteilung näher eingegangen wird. Das *Spektrum der Szintillationen* verläuft nach früheren und jetzt neu durchgeführten Untersuchungen ebenfalls kontinuierlich, eine Begrenzung im Langwelligen konnte in keinem Falle erhalten werden, es erstreckt sich im Kurzwelligen zumindest bis 2200 Å.

VII. Einfluß von Gasen. Wurde an das Entladungsrohr noch während des Pumpens Spannung gelegt, so wurde zunächst nur ein Gasleuchten im Rohr erhalten, ohne daß sich das Auftreten des Aeonaeffektes bemerkbar machte. Erst bei einem Gasdruck von etwa 10^{-3} mm Hg trat die blaue Leuchterscheinung an der Anode auf; es zeigte sich hierbei, daß die Leuchterscheinung nunmehr bereits bei einer Spannung von nur 10 kV_{eff} — zumindest in gleicher Intensität — auftrat wie bei Hochvakuumversuchen bei 19 kV_{eff} bzw. daß sich bei konstant gehaltener Spannung (und gleichzeitig gesteigertem Stromdurchgang) eine größere Intensität ergab als im Hochvakuum. (Es liegen also jetzt bei dem niedrigen Vakuum ähnliche Verhältnisse vor, wie bei den früher erwähnten Versuchen von Lilienfeld und Cunradi, welche ohne Aktivierung der Spitze unternommen waren.)

In den aufgenommenen *Spektren* ergeben sich — wenn noch geringe Mengen von Gasen im Rohr vorhanden sind — neben dem Kontinuum Linien und Banden; es findet also eine Überlagerung des Aeonaeffektes und der Gasentladungen statt: Neben einigen Quecksilberlinien treten die negative und die zweite positive Gruppe der Stickstoffbanden auf, deren Wellenlängen mit den von anderen Beobachtern gefundenen übereinstimmen (vgl. die in einer späteren Mitteilung wiedergegebene Tabelle 4).

Auch bei Einleiten von *Wasserstoff* durch ein Palladiumröhrchen in ein hoch evakuiertes Rohr (Vakuumpumpen der Anordnung und Entladungsrohr durch den Quecksilberverschluß getrennt) ergab sich das Auftreten der blauen Leuchterscheinung an der Anode in erheblicher Intensität — ebenfalls bei einer geringeren Spannung als bei Hochvakuum. Beim Vorhandensein von Gasspuren im Rohr gelang es übrigens nicht, eine Änderung in der Intensitätsverteilung des Kontinuums gegenüber Hochvakuumbetrieb festzustellen.

Weiterhin zeigte es sich, daß bei einem frisch evakuierten Rohr, bei welchem von Zeit zu Zeit *Gasausbrüche* stattfanden, die blaue Leuchterscheinung an der Anode besonders intensiv kurz vor oder nach Gasausbrüchen auftrat. Diese Erscheinung war derart ausgeprägt, daß das intensive Aufleuchten der Punkte an der Anode beim Betrieb eines Rohres zur Warnung vor einem Gasausbruch diente; es wurde dann die Spannung abgeschaltet, um das Auftreten von Linien in den Spektren und eine Gefährdung der Kathodenspitze zu vermeiden, welche leicht bei einem Gasausbruch ins Glühen geriet und beschädigt wurde. Es sei hier auch auf die Beobachtungen von Thomas und Duffendack[1]) über den Gasaustritt

[1]) C. H. Thomas u. O. S. Duffendack, Phys. Rev. **35**, 72—91, 1930.

an der Anode von Geisslerröhren verwiesen, welche eine gewisse Ähnlichkeit mit den hier untersuchten Phänomenen aufweisen.

VIII. Kraterbildung. Bei den Rohren der Figg. 1 bis 3 zeigte es sich vielfach — auch bei ausschließlichem Hochvakuumbetrieb —, daß auf der Anode kleine, mitunter auch größere Vertiefungen („Krater") ausgebildet waren, welche der Spitze gegenüber standen und welche von einem erhabenen Rand umgeben waren. Die Erscheinung erweckte den Eindruck, als ob gegenüber der Kathodenspitze eine *Verdampfung oder Zerstäubung des Anodenmaterials* stattgefunden hatte.

Während Lilienfeld[1]) vermutet hatte, daß beim Aeonaeffekt eine Verdampfung des Anodenmaterials erfolgt, konnte Rother[2]) nachweisen, daß es sich tatsächlich um eine Fortschleuderung kleiner Teilchen in der Zone des kürzesten Elektrodenabstandes handelte und daß Anzeichen für eine Verdampfung oder hohe Erhitzung der fortgeschleuderten Teilchen in keinem Falle vorlagen. Infolgedessen ist anzunehmen, daß es sich auch bei den hier beobachteten Erscheinungen um eine *Anodenzerstäubung* und nicht um eine Verdampfung handelt.

Bei den jetzt durchgeführten Untersuchungen fand mitunter auch eine einseitige Ausbildung der Kraterränder statt, welche zu einem Heranwachsen der Anode an die Kathode und bei längerer Betriebsdauer zu Kurzschlüssen führen konnte. (Infolgedessen wurde bei den Versuchen vielfach in den Stromkreis ein hochohmiger, gealterter „*Multohmwiderstand*" nach Lilienfeld und Hofmann[3]) oder ein Silitwiderstand von etwa 3 MΩ eingeschaltet.)

Die Zerstäubung des Anodenmaterials wurde auch durch den folgenden Befund sichergestellt: Nach längerer Betriebsdauer des Rohres waren die Glaswände von innen her teilweise mit einem grauschwarzen Niederschlag überzogen. Während der Niederschlag die Wandung des Rohres in der Nähe der Kathode gleichförmig bedeckte, zeigte sich dort, wo sich die Kathodenspitze befand, eine fast völlig schwärzungslose *geometrische Projektion der Kathode* auf der Glaswandung, welche eindeutig auf den Punkt der Anode, welcher der Spitze gegenüber stand, als Ursprung dieser Erscheinung hinwies. Würde in dem Rohr auch eine entsprechende Kathodenzerstäubung aufgetreten sein, so wäre —

---

[1]) J. E. Lilienfeld, Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl. **72**, 31—47, 1920; Phys. ZS. **23**, 506—511, 1922; ZS. f. Phys. **15**, 46—50, 1923.

[2]) F. Rother, Ann. d. Phys. **81**, 317—372, 1926.

[3]) J. E. Lilienfeld u. W. Hofmann, Elektrotechn. ZS. **41**, 870—873, 1920.

nach Erfahrungen bei anderen Versuchen — eine gleichförmige Schwärzung der Glaswand zu erwarten gewesen; das Auftreten des fast schwärzungslosen Bildes der Spitze auf der Glaswand zeigt jedenfalls, daß die *Kathodenzerstäubung* nur eine geringe Rolle gegenüber der Anodenzerstäubung spielen kann. Die hier beobachteten Erscheinungen finden eine Parallele bei Röntgenröhren, bei welchen bekanntlich auch vielfach eine Kraterbildung auf der Anode erhalten wird.

Es soll angemerkt werden, daß sehr eingehend die Frage untersucht wurde, ob nicht beim Aeonaeffekt auch ein Spektrum auftritt, welches für das betreffende Anodenmaterial charakteristisch ist; es gelang jedoch in *keinem* Falle, das Auftreten der Metallinien oder irgendwelcher Banden nachzuweisen, welche im Bogen, Funken usw. erhalten werden. Auch bei besonders starker Zerstäubung (hoher Stromstärke) des Anodenmaterials wurde nur das oben erwähnte Kontinuum erhalten, wenn das Rohr bei Hochvakuum betrieben wurde.

IX. Polarisation, Röntgenstrahlung. Über die Vornahme von Polarisationsbestimmungen und über den Nachweis von Röntgenstrahlen ist bereits in Mitteilung I das Notwendige gesagt worden. Es ergab sich, daß die blaue Leuchterscheinung, welche an der Anode beim Aeonaeffekt erhalten wird, *keine Polarisation* erkennen läßt.

Röntgenstrahlung ist in allen Fällen *vorhanden* — ein Befund, welcher sich mit dem von Lilienfeld (l. c.) und Rother (l. c.) deckt. Die hier erhaltene Röntgenstrahlung zeigt jedoch ein *Strahlengemisch* derart, daß neben weichen auch *sehr harte Komponenten* auftreten; hierauf soll an anderer Stelle noch näher eingegangen werden.

Die beobachteten Erscheinungen lassen sich durch eine *Arbeitshypothese* erklären, welche in Mitteilung IV eingehend dargestellt wird.

X. Zusammenfassung. Es wurde der Aeonaeffekt untersucht, der unter bestimmten Bedingungen an der Anode auftritt, wenn im Hochvakuum einer Spitze als Kathode ein Metallzylinder als Anode gegenübergestellt wird.

Die an der Anode auftretende blaue Leuchterscheinung ergibt ein kontinuierliches Spektrum, dessen Intensitätsmaximum photographisch bei 4500 Å bestimmt wird und welches sich von mehr als 6500 bis wenigstens 2150 Å erstreckt.

Das kontinuierliche Spektrum tritt auch auf, wenn der Aeonaeffekt in Gegenwart von Gasen hervorgerufen wird; gleichzeitig werden dann einige Quecksilberlinien und die negative und zweite positive Gruppe der Stick-

stoffbanden erhalten. Vor und nach Gasausbrüchen aus der Anode tritt die blaue Leuchterscheinung mit besonders großer Intensität auf.

Es wird weiterhin darauf hingewiesen, daß beim Aeonaeffekt eine erhebliche Zerstäubung des Anodenmaterials — daneben eine geringe Kathodenzerstäubung — stattfindet.

Die blaue Leuchterscheinung zeigt keine Polarisation; gleichzeitig mit ihr tritt Röntgenstrahlung auf, welche sehr harte Komponenten enthält.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. W. Friedrich, in dessen Institut die vorliegende Untersuchung ausgeführt wurde, und Herrn Dr. F. Rother für ihr förderndes Interesse meinen wärmsten Dank aussprechen.

Berlin, Januar 1931.

Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement.

III. Thorium im Hochvakuum.

Von **Willi M. Cohn** in Berlin.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1931.)

Wird einem Zylinder aus metallischem Thorium als Anode eine Spitze als Kathode gegenübergestellt, so tritt bei Wahl geeigneter Anregungsbedingungen zu der gesamten Oberfläche des Thoriumzylinders eine Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe auf, welche auch an den Bohrungen des Zylinders beobachtet wird. Auch wenn ein Draht als Kathode durch eine Bohrung in der Achse eines Thoriumzylinders, welcher Anode ist, geführt wird, ist es möglich, die Leuchterscheinung am ganzen Thoriumzylinder zu beobachten. Es werden Übergänge zwischen dem in Mitteilung II dargestellten Aeonaeffekt und dem Thoriumleuchten, sowie Erscheinungen bei erhöhter Temperatur des Thoriums diskutiert. Es ergibt sich, daß die blaue Leuchterscheinung am Thorium ein kontinuierliches Spektrum aufweist, welches auch dann erhalten bleibt, wenn der Thoriumzylinder durch Kathodenstrahlbombardement auf etwa 850° C erhitzt wird. Der Einfluß von Gasen auf die blaue Leuchterscheinung wird besprochen, sowie die Erscheinung der Kraterbildung an der Anode. Es folgen Angaben über die Polarisationseigenschaften der blauen Leuchterscheinung und über das Auftreten von Röntgenstrahlen.

I. Einleitung.

In Mitteilung I[1]) über das Auftreten kontinuierlicher Spektren bei Kathodenstrahlbombardement sind einige Vorbemerkungen über das Ziel der vorliegenden Untersuchungen, sowie Angaben über die benutzten Spektrographen usw. gegeben worden. Mitteilung II[2]) enthält Beobachtungsergebnisse und spektrographische Untersuchungen über den Aeonaeffekt, welcher auftritt, wenn einer Spitze als Kathode im Hochvakuum eine Metallfläche als Anode gegenübergestellt wird. In Mitteilung II wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei Verwendung von Thorium als Anode Erscheinungen auftreten, welche bei den übrigen untersuchten Metallen nicht erhalten werden. Im nachstehenden werden die Ergebnisse der Unter-

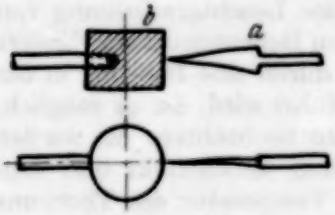
[1]) W. M. Cohn, Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. I. Vorbemerkungen. ZS. f. Phys. **70**, 662, 1931.

[2]) W. M. Cohn, Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. II. Aeonaeffekt. Ebenda **70**, 667, 1931.

suchungen an Thorium im Hochvakuum, in der folgenden Mitteilung Versuche an Thorium und anderen Substanzen in Gegenwart von Gasen bzw. in Luft behandelt. Eine vorläufige Mitteilung über die ersten Ergebnisse der Untersuchungen an Thorium ist bereits vor einiger Zeit durch F. Rother und W. M. Cohn[1]) erfolgt.

II. Versuchsanordnung Spitze/Zylinder.

Zunächst wurde von der gleichen Versuchsanordnung ausgegangen, welche in Mitteilung II beschrieben wurde. Die Figg. 1 und 2 zeigen schematisch die Anordnung. Der Spitze (*a*) aus Tantalblech von 0,2 mm Stärke steht der frisch abgedrehte Zylinder (*b*) aus metallischem Thorium von beispielsweise 14 mm Durchmesser und 10 mm Höhe gegenüber; der Zylinder wird in der angedeuteten Weise seitlich gehalten. Der Abstand Spitze—Zylinder beträgt 1,0 mm. Bezüglich des Pumpens, der Ausheizung der Glaswände des Entladungsrohres, der Entgasung des Thoriumzylinders und der Spitze usw. sei auf Mitteilung II verwiesen.



Figg. 1 und 2.
Thorium-Spitzenrohr.
***a* = Kathode.**
***b* = Thoriumzylinder.**

In Fig. 3 ist ein Lichtbild eines Thoriumrohres mit Spitze wiedergegeben, welches mit einem Beobachtungsfenster für spektrographische Untersuchungen versehen ist. Der Thoriumzylinder wird zur besseren Wärmeableitung von einem Kupferhalter getragen. Die Aufnahme selbst ist von vorn gegen das Quarzglasfenster des Beobachtungsansatzes erfolgt, von wo aus die spektrographischen Untersuchungen vorgenommen werden.

III. Versuchsergebnisse bei der Anordnung Spitze/Zylinder.

Wurde nach dem Auspumpen des Rohres auf Hochvakuum Spannung an das Rohr gelegt (bezüglich der Spannungsquellen vergleiche Mitteilung II), so ergab sich bereits bei einer bedeutend niedrigeren Spannung als bei den früher als Anode untersuchten Metallen das Auftreten *eines oder mehrerer Punkte von charakteristischer blauer Farbe* am Thoriumzylinder gegenüber der Spitze; die Betriebsbedingungen waren beispielsweise bei dem oben dargestellten Rohr: 14 kV_{eff} und 1 mA. Es soll hier angemerkt werden, daß die Punkte an der Anode einen Durchmesser von etwa 0,3 mm aufzuweisen schienen, jedoch ist es möglich, daß sie in Wirklichkeit kleiner

[1]) F. Rother u. W. M. Cohn, Naturw. **18**, 155—156, 1930.

waren und nur infolge ihrer beträchtlichen Intensität dem Auge in dieser Größe erschienen.

Wurde nunmehr die Spannung gesteigert, so wurde folgendes beobachtet: An der *ganzen Oberfläche* des Thoriumzylinders tritt die blaue Leuchterscheinung auf — ein Befund, welcher bei den bislang untersuchten Metallen in keinem Falle erhalten werden konnte. Während zunächst die

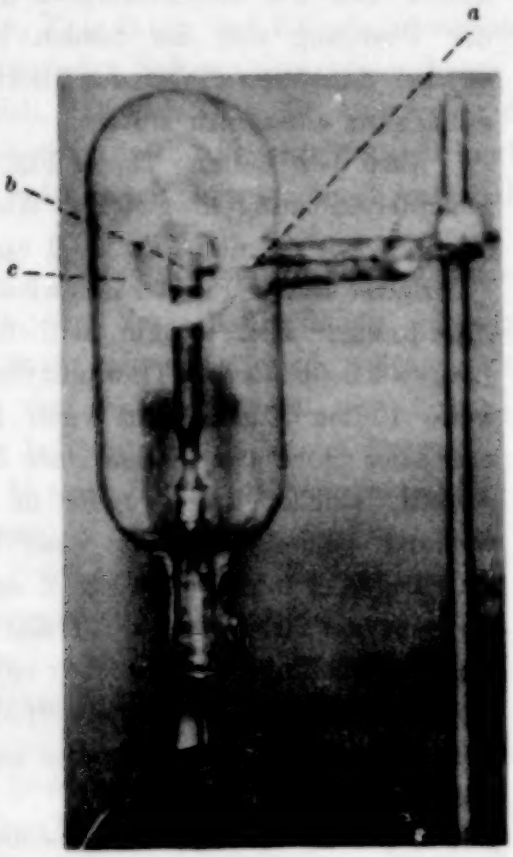


Fig. 3. Thorium-Spitzenrohr mit Beobachtungsfenster.
a = Kathode. *b* = Thoriumzylinder. *c* = Beobachtungsfenster.

ursprünglichen Anodenpunkte mit wachsender Spannung eine intensivere Färbung als der übrige Thoriumzylinder aufwiesen, war bei 31 kV_{eff} und 2 mA der ganze Zylinder gleichförmig von der blauen Leuchterscheinung überzogen. Auch an den *Stirnflächen* des Thoriumzylinders trat die gleiche Leuchterscheinung auf — mitunter erschien sie hier intensiver, mitunter weniger intensiv als am übrigen Zylinder (vgl. unten).

Es erwies sich durch Versuche an zahlreichen Rohren, daß die *Lage der Spitze* zum Zylinder bei Erzielung der blauen Leuchterscheinung am Thorium *keine Rolle* spielt. In Fig. 4 sind einige der untersuchten Rohre

schematisch gezeichnet: Bei *A* ist die Spitze einer Stirnfläche des Thoriumkörpers gegenübergestellt; durch Variieren der Spannung ist es hier möglich, entweder am ganzen Anodenkörper (auch an der unteren Stirnfläche) gleichförmig die blaue Leuchterscheinung hervorzubringen oder sie nur an der oberen Stirnfläche und dem oberen Teil des Thoriumkörpers zu erhalten, während die untere Stirnfläche und der untere Teil des Anodenkörpers dunkel bleiben — der Übergang von der blauen Leuchterscheinung zu den dunkleren Teilen des Thoriumkörpers findet dabei ganz allmählich statt.

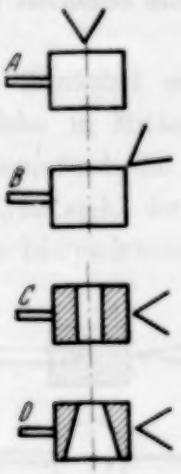


Fig. 4.
Thorium-Spitzenrohre mit verschiedener Lage der Kathode.
A, *B* = Vollzylinder.
C = Zylinder mit Längsbohrung.
D = Zylinder mit konischer Bohrung.

Auch bei Stellung *B* der Fig. 4 wird die blaue Leuchterscheinung in gleicher Weise am Thorium erhalten wie in den Figg. 1, 2 und 4, Stellung *A*.

Skizze *C* der Fig. 4 zeigt wiederum eine andere Anordnung: Hier ist ein seitlich gehaltener, der Länge nach *durchbohrter* Thoriumzylinder von beispielsweise 15 mm Außen- und 5 mm Innendurchmesser und einer Höhe von 10 mm einer Spitze gegenübergestellt, welche sich entweder in der gezeichneten Stellung befindet oder in einer Stellung, welche den Lagen *A* und *B* der Fig. 4 entspricht. Auch im Falle der Anordnung *C* werden bei den gleichen Anregungsbedingungen wie oben entweder einer bzw. mehrere Punkte an der Anode erhalten oder es überzieht sich die ganze Zylinderoberfläche mit der blauen Leuchterscheinung, desgleichen jede der Stirnflächen des Zylinders.

Weiterhin wird jedoch bei dieser Anordnung beobachtet, daß *auch an der Bohrung des Zylinders* (also an seiner inneren Fläche) *die blaue Leuchterscheinung* auftritt. Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn an Stelle der zylindrischen Bohrung eine konische Bohrung nach Anordnung *D* der Fig. 4 gewählt wird. Ein Unterschied in der Intensität oder Verteilung der blauen Leuchterscheinung an den Innenwänden des Thoriumzylinders war zwischen *C* und *D* nicht festzustellen.

Es sei hier angemerkt, daß bei den obigen sowie allen früheren Untersuchungen, bei denen *Spitzen* Verwendung fanden, nur in beschränktem Maße eine *Reproduzierbarkeit* der Messungen möglich ist, speziell der Energieverhältnisse, da sich die Spitzen beim Betrieb leicht verändern; solange ihre Belastung nicht allzu hoch ist, erreichen diese Änderungen nur sehr kleine Beträge, bei wachsender Belastung geben die Veränderungen jedoch

leicht zu Irrtümern Veranlassung (beispielsweise bei Aufnahmen der Strom-Spannungs-Charakteristik der Rohre).

Bei den Versuchen mit der Anordnung Thoriumzylinder/Spitze wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, daß an der Anode *mehrere blaue Punkte* auftraten (vgl. oben). *Die Anordnung dieser Anodenpunkte war nun eine ganz regelmäßige*, sie erinnerte in gewisser Beziehung an die Figuren, welche bei der Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallgittern nach der Methode von Laue, Friedrich und Knipping zustande kommen. Sobald sich nun der Zustand der Spitze (etwa infolge hoher Belastung) geändert hatte, zeigte es sich, daß sich auch die Anordnung der einzelnen blauen Anodenpunkte geändert hatte. Es ergaben sich hierbei mitunter äußerst reizvolle Figuren, welche auch photographisch festgehalten werden konnten.

IV. Versuchsanordnung Draht/Zylinder.

In Fig. 5 ist eine Versuchsanordnung wiedergegeben, bei welcher als Kathode ein Draht verwendet wird, welcher sich in der Achse eines Thoriumzylinders von 15 mm Außen- und 5 mm Innendurchmesser befindet; die Höhe des Thoriumzylinders beträgt 15 mm. Als Draht kann entweder ein (polykristalliner) Wolframdraht von beispielsweise 0,15 mm Stärke oder ein Pintschdraht gleichen Durchmessers zur Verwendung gelangen. (Der letztgenannte Draht ist ein im Spritzverfahren hergestellter Einkristalldraht, welchem ursprünglich etwa 2% Thoriumoxyd zugesetzt sind; bei der Verarbeitung des Drahtes bleibt nach den kürzlichen röntgenographischen Untersuchungen durch Burgers und van Liempt[1]) das Thoriumoxyd erhalten; erst durch Erhitzen auf hohe Temperatur soll es zu Thorium reduziert werden. Zur Entgasung der Metallteile des Rohres nach Fig. 5 wurde der Draht unter Verwendung eines Akkumulators oder Heiztransformators sorgfältig ausgeglüht und der Zylinder durch Elektronenbombardement vom Draht aus auf hohe Temperatur wiederholt erhitzt.

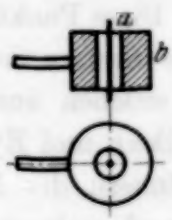


Fig. 5.
Thoriumrohr mit Kathodendraht.
a = Kathodendraht.
b = Thoriumzylinder.

V. Versuchsergebnisse bei der Anordnung Draht/Zylinder.

Wurde nun der (kalte) Draht als Kathode und der Thoriumzylinder als Anode geschaltet, so wurde auch hier — beispielsweise bei 37 kV_{eff}

[1]) W. G. Burgers u. J. A. M. van Liempt, ZS. f. anorg. Chem. **193**, 144—160, 1930.

und 6 mA — *am ganzen Anodenkörper die blaue Leuchterscheinung* in gleicher Weise beobachtet wie bei Verwendung einer Spitze als Kathode. Vielfach zeigte es sich bei Änderung der Spannung, daß ein Zustand erhalten werden konnte, bei welchem die blaue Leuchterscheinung von der Mitte des Zylinders ausging und sich nach oben und unten ausbreitete, während die Stirnflächen des Thoriumzylinders dunkel blieben.

Es gelang nicht, die gleichen Erscheinungen wie hier beobachtet, bei anderen Metallen als Thorium hervorzurufen: Wurde zum Vergleich ein Rohr mit genau gleichen Abmessungen gebaut wie das Rohr der Fig. 5, bei welchem jedoch an Stelle von Thorium als Anodenzylinder *Molybdän* angeordnet wurde, so war es selbst bei Anwendung maximaler Spannungen (bis 80 kV_{eff}) und bei Stromstärken bis zu 13 mA *nicht* möglich, eine blaue Leuchterscheinung an der Oberfläche des Molybdänzylinders zu erhalten. Hingegen traten bei Verwendung eines polykristallinen Kathodendrahtes bereits bei 53 kV_{eff} und 1 mA an der Innenseite des Molybdänzylinders einzelne *Punkte* der charakteristischen blauen Leuchterscheinung auf. Diese Punkte dürften darauf zurückzuführen sein, daß sich am Draht kleine *Spitzen von teilweise submikroskopischer Größe* ausgebildet haben, von welchen aus nunmehr vorwiegend die Entladung stattfindet (vgl. Millikan und Eyring[1]) und Research Stuff G. E.)[2]). Es liegt also im Innern des Molybdänzylinders nunmehr der *Aeonaeffekt* vor. Das Vorhandensein submikroskopischer Spitzen wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß sich die Lage der blauen Punkte an der Anode nach stärkerer Belastung des Rohres und Wiedereinschalten bei der oben angegebenen Spannung geändert hatte.

Auch bei Verwendung von „*Mogblech*" (Molybdän mit 2% Thoriumzusatz) von 0,2 mm Stärke als Anode und einem in der Achse ausgespannten Draht von 0,15 mm Stärke ist es nicht möglich, an der ganzen Innen- oder Außenfläche des Bleches die blaue Leuchterscheinung hervorzurufen; auch hierbei treten nur *einzelne* Anodenpunkte auf, welche durch den Aeonaeffekt von submikroskopischen Spitzen aus hervorgerufen sein dürften — es sind also *keine* Anzeichen für Vorliegen einer *atomaren* Thoriumschicht oder für überall verteilte Thoriumflecken („patches") auf dem Blech vorhanden, da diese *überall* zu der blauen Leuchterscheinung führen

---

[1]) R. A. Millikan u. C. F. Eyring, Phys. Rev. **22**, 525—526, 1923; **27**, 51—67, 1926.

[2]) Research Stuff of the General Electric Co., Phil. Mag. **1**, 609—635, 1926.

würden (wie vergleichende Versuche mit dünnen Thoriumschichten, welche durch Kathodenzerstäubung auf verschiedenen Unterlagen erhalten wurden, gezeigt haben). Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Millikan und Eyring (l. c.), jedoch im Gegensatz zu denen von Münder[1]).

Wird vor einer *Thoriumscheibe* ein Draht von 0,15 mm Stärke ausgespannt, so ist es auch bei dieser Anordnung möglich, die blaue Leuchterscheinung am Thorium (Anode) zu erzielen. Ein Lichtbild eines derartigen Rohres, welches sich beispielsweise für Spektralaufnahmen gut eignet,

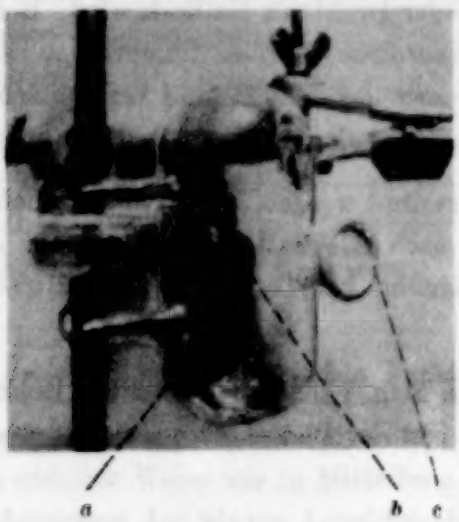


Fig. 6.
Rohr mit Thoriumscheibe und Kathodendraht.
a = Kathodendraht. *b* = Thoriumscheibe. *c* = Beobachtungsansatz.

ist in Fig. 6 wiedergegeben. Bei einer ähnlichen Anordnung von Compton und Langmuir[2]) ergaben sich „Fluoreszenzflecken" auf dem Glas und manchmal auf der Molybdänanode; über die Farbe der Flecke auf der Anode wird nichts mitgeteilt, doch ist anzunehmen, daß es sich hierbei um die gleiche Erscheinung gehandelt hat, welche hier bei thoriertem Molybdänblech beobachtet wird.

Wenn bei der Anordnung der Fig. 5 und unter Verwendung von Thorium als Anode mit *Heizung des Kathodendrahtes* gearbeitet wird, ergibt

---

[1]) E. Münder, Dissertation Leipzig 1929.
[2]) K. T. Compton u. I. Langmuir, Rev. of Modern Phys. **2**, 123—242, 1930.

sich ebenfalls an den Außen- und Stirnflächen des Zylinders die blaue Leuchterscheinung — im Innern des Thoriumzylinders ist sie hingegen nur bei ganz schwacher Erwärmung des Drahtes und großem Lochdurchmesser des Thoriumzylinders zu erkennen; bei stärkerer Heizung scheint die blaue Leuchterscheinung zu verschwinden oder durch das Temperaturleuchten des Drahtes überstrahlt zu werden.

Auch bei der Anordnung Thoriumzylinder/Spitze ergibt sich — in gleicher Weise wie in Mitteilung II für verschiedene andere Metalle erwähnt — eine *Gleichrichterwirkung* derart, daß die Spitze Kathode wird; der entsprechende Effekt wird bei der Anordnung Thoriumzylinder/Draht erhalten, wobei dann der Draht zur Kathode wird. Bei Anlegen von Gleichspannung an die Anordnung Draht/Zylinder ist keine blaue Leuchterscheinung — entsprechend dem Befund bei Spitzen — am Thorium zu erhalten, wenn der Draht als Anode geschaltet wird.

Weiterhin soll erwähnt werden, daß es in zahlreichen Versuchen sichergestellt wurde, daß nach Abschalten der Spannung ein *Nachleuchten* der blauen Leuchterscheinung am Thorium *nicht* auftrat — Phosphoreszenz liegt nicht vor.

Sämtliche in den Figg. 1 bis 6 dargestellten Rohre können auch nach dem Entgasen usw. von der Pumpe *abgeschmolzen* und in diesem Zustand betrieben werden.

VI. Feldänderung.

Bei Erhöhung der Spannung über die in den vorigen Kapiteln dieser Mitteilung angegebenen Werte hinaus kann sowohl bei der Versuchsanordnung Spitze/Thoriumzylinder als auch Draht/Thoriumzylinder das Auftreten von *Szintillationen* wie beim Aeonaeffekt (Mitteilung II) und anschließend Lichtbogenbildung erhalten werden. Weiterhin ist es möglich, durch Steigerung der Elektronenenergie bei beiden Anordnungen die Anode auf *hohe Temperatur* zu erhitzen; so wird beispielsweise bei der Anordnung Spitze/Zylinder bei 45 kV_{eff} und 4 mA eine Temperatur von etwa 1100° C am Thoriumzylinder erhalten. Hierbei kann man beobachten, daß das Temperaturleuchten des Zylinders zuerst an der Stelle auftritt, welche der Spitze gegenüber steht.

Im einzelnen findet der *Übergang* von der *blauen* Leuchterscheinung am Thorium zum *Temperatur*leuchten in folgender Weise statt (Rohr nach Fig. 5, kalter Draht in der Achse eines Thoriumzylinders): Zunächst

erscheinen innerhalb der gleichmäßig blau leuchtenden Innenfläche des Thoriumzylinders mit wachsender Spannung einzelne rot leuchtende Punkte, deren Zahl sich dauernd vermehrt und welche scharf gegenüber der blauen Leuchterscheinung abgegrenzt sind. Schließlich sind nur noch einige blau leuchtende Stellen übriggeblieben, welche gegenüber der rot leuchtenden Zylinderfläche dunkel erscheinen und endlich ganz verschwinden. Auf der Zylinderaußenfläche verschwindet gleichzeitig die blaue Leuchterscheinung und der Körper glüht anscheinend durchweg. (Nach dem bekannten Gesetz glühender Hohlkörper erscheint nun die Innenfläche des Zylinders etwas heller als die Außenfläche.) Nach dem Ausschalten des Rohres, Abkühlen und Neueinschalten unter den gleichen Bedingungen wie vorher tritt die blaue Leuchterscheinung am Thorium und der Übergang zum Temperaturleuchten in der gleichen Weise wie oben auf.

Es sei hier angemerkt, daß es durch Steigerung der Energiezufuhr möglich ist, auch bei kaltem Kathodendraht — ebenso wie bei Verwendung einer Spitze als Kathode — Anoden aus Molybdän oder anderen hochschmelzenden Metallen zum *Schmelzen* zu bringen.

VII. Änderung der geometrischen Verhältnisse.

Eine Abstandsvergrößerung zwischen Spitze und Zylinder der Figg. 1 und 2 bedingt — in gleicher Weise wie in Mitteilung II dargelegt — eine Erhöhung der zur Anregung der blauen Leuchterscheinung am Thorium erforderlichen Spannung, eine Abstandsverringerung Spannungserniedrigung.

Bei der Anordnung Draht/Zylinder kann bei Verwendung eines dünneren Kathodendrahtes mit niedrigerer Spannung zur Erzielung der blauen Leuchterscheinung an der Anode gearbeitet werden als bei einem stärkeren Draht; ebenso bedingt ein geringerer Bohrungsdurchmesser der Anode eine geringere Spannung zur Erzielung des gleichen Effektes — entsprechend der bekannten Formel [vgl. etwa Langmuir und Compton][1])

$$F = \frac{1}{r \cdot \ln \frac{R}{r}} \cdot \Phi;$$

[1]) I. Langmuir u. K. T. Compton, Rev. of Modern Phys. 3, 191—257, 1931.

hierin bedeuten: F = Feld in Volt/cm am Draht, r = Radius des Drahtes, R = Radius der Zylinderbohrung, Φ = Potentialdifferenz in Volt. (Hierbei ist vorausgesetzt, daß sich der Draht in der Achse des Hohlzylinders befindet; das Feld bezieht sich auf die unmittelbare Nähe des Drahtes.)

VIII. Spektrographische Untersuchungen.

Die spektrographischen Untersuchungen der blauen Leuchterscheinung am Thorium wurden mit Hilfe verschiedener Spektrographen mit Quarz- und Glasoptik durchgeführt; die untersuchten Rohre waren mit Beobachtungsansätzen versehen, welche mit Quarzglasfenstern verschlossen

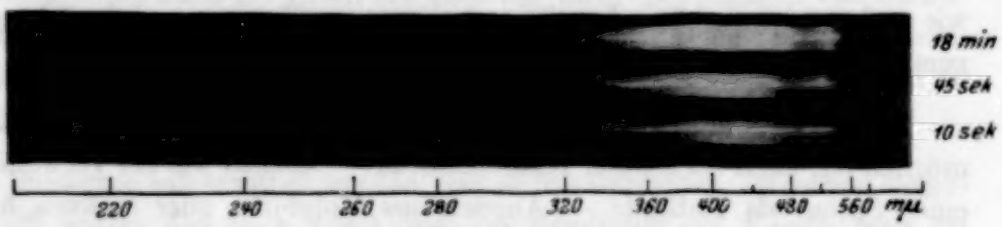


Fig. 7.

(Aufnahme *BL* 63 *c*) Serienaufnahme des Spektrums der Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe am Thorium; ein Anodenpunkt intensiv, Leuchterscheinung an der Oberfläche des Thoriums schwächer.

waren (bezüglich der hierdurch bedingten Schwierigkeiten beim Evakuieren der Rohre wolle man Mitteilung II vergleichen).

a) Versuchsanordnung Spitze/Thoriumzylinder. In Fig. 7 ist als Beispiel eine Serienaufnahme an einem Rohr, bei welchem eine Tantalspitze einem Thoriumzylinder in der Anordnung der Fig. 3 gegenüberstand, wiedergegeben. Diese Aufnahme ist mit dem Quarzspektrographen Nr. III (Mitteilung I) bei den angeschriebenen Belichtungszeiten erhalten worden; die Spannung betrug 19 kV_{eff} und die Stromstärke 1 mA. Visuell zeigte es sich, daß ein intensiv leuchtender Punkt von blauer Farbe an der Anode gegenüber der Spitze auftrat, während auch an der ganzen Oberfläche des Thoriumzylinders die blaue Leuchterscheinung — jedoch weniger intensiv — zu bemerken war. Dieser Betriebszustand des Rohres ist auch deutlich bei den Spektren der Fig. 7 zu erkennen: In der Mitte das Spektrum des intensiv leuchtenden Punktes, ober- und unterhalb desselben das Spektrum des Thoriumzylinders.

In Fig. 8 ist eine Spektralaufnahme eines Rohres der Anordnung Thoriumzylinder/Spitze mit stärkerer Dispersion wiedergegeben, bei welcher

mit dem Hilgerspektrographen (Nr. IV der Mitteilung I) mit Quarzoptik gearbeitet wurde. Auch an dieser Stelle sei Herrn Dr. Schüler vom Einsteininstitut, Potsdam, für freundliche Hilfe bei dieser Aufnahme bestens gedankt.

Bei der Aufnahme der Fig. 8 waren an der Thoriumanode gegenüber der Spitze insgesamt acht Punkte der blauen Leuchterscheinung zu erkennen, welche in Kreuzform angeordnet waren. Der Thoriumzylinder selbst zeigte daneben nur schwach an der übrigen Oberfläche die blaue Leuchterscheinung. In Fig. 8 sind deutlich die Spektren von vier einzelnen Anodenpunkten zu erkennen, von denen der zweite von oben die größte Intensität aufweist. Das Spektrum der blauen Leuchterscheinung verläuft auch hier völlig kontinuierlich.

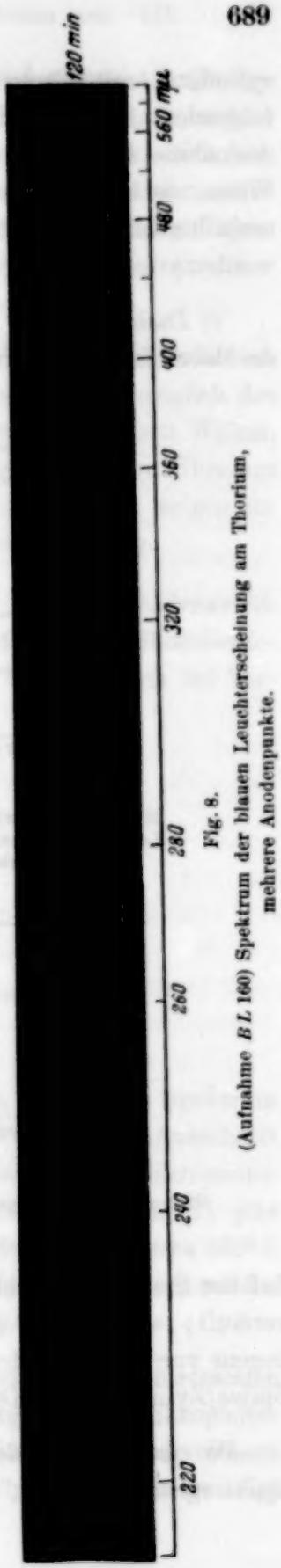


Fig. 8.
(Aufnahme *B L* 160) Spektrum der blauen Leuchterscheinung am Thorium, mehrere Anodenpunkte.

In Fig. 9 sind einige Mikrophotometerkurven (vgl. Mitteilung I) für Fig. 7 (mittlere Spektren) und eine Aufnahme der gleichen Erscheinung auf einer anderen Platte (oberste Kurve) wiedergegeben. (Infolge der geringen Breite der Spektren der Fig. 8 war es nicht möglich, Mikrophotometerkurven dieser Aufnahme herzustellen; in der folgenden Mitteilung wird gezeigt werden, daß bei ähnlichen Aufnahmen eine Zylinderlinse in den Strahlengang eingeschaltet werden muß, um die Spektren zum Photometrieren auseinander zu ziehen.)

b) Versuchsanordnung Draht/Thoriumzylinder. Fig. 10 gibt als Beispiel eine Mikrophotometerkurve der Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe wieder, welche an einem Rohr nach Fig. 5 (kalter Kathodendraht in der Achse eines Thorium-

zylinders) mit Quarzoptik (Spektrograph II der Mitteilung I) unter folgenden Betriebsbedingungen erhalten ist: 37 kV_{eff}, 6 mA. Bei der Aufnahme wurde der Thoriumzylinder von außen her in entsprechender Weise wie bei Fig. 3 anvisiert. (Der Wellenlängenmaßstab ist bei Fig. 10 ursprünglich sechsfach vergrößert gegenüber der Platte aufgenommen worden.)

c) *Diskussion der Ergebnisse der spektrographischen Untersuchungen der blauen Leuchterscheinung am Thorium.* Aus den Figg. 7 bis 10 geht hervor,

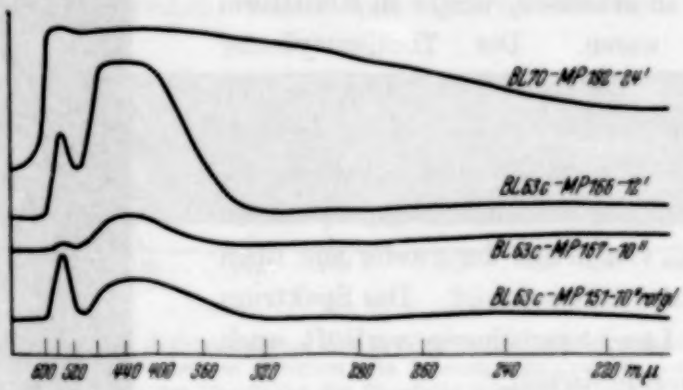


Fig. 9.
Mikrophotometerkurven für die Anordnung Spitze/Thoriumzylinder; Leuchterscheinung visuell blau bzw. visuell nur Temperaturleuchten erkennbar (bei der untersten Kurve). Quarzoptik.

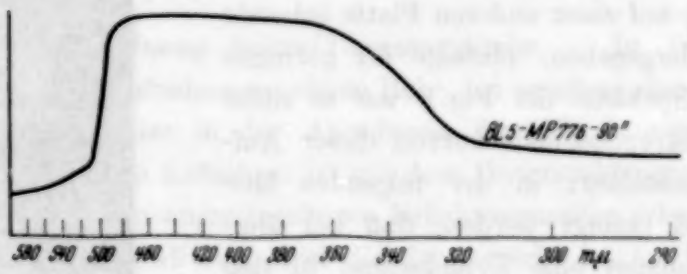


Fig. 10.
Mikrophotometerkurve für die Anordnung Draht/Thoriumzylinder. Quarzoptik.

daß das Spektrum der blauen Leuchterscheinung am Thorium *kontinuierlich* verläuft; auch bei der Aufnahme der Fig. 8 sind keine Anzeichen des Vorliegens von Banden oder dergleichen zu erkennen. Bei den Anordnungen Spitze/Zylinder und Draht/Zylinder werden gleiche Spektren erhalten.

Die Auswertung der hier wiedergegebenen und zahlreicher weiterer Spektrogramme ergibt, daß (photographisch) das Spektrum der blauen

Leuchterscheinung ein *Intensitätsmaximum* bei 4500 Å aufweist. (In der Lage des Maximums ergeben sich mitunter geringe Verschiebungen, welche jedoch $\pm$ 54 Å nicht überschreiten.) Das Spektrum erstreckt sich von etwa 6800 bis 2200 Å. (Hierbei wurde die langwellige Grenze mittels des Spektrographen IV und unter Verwendung von rotempfindlichen photographischen Platten der Marke „Ilford Soft Gradation" ermittelt — vgl. auch Mitteilung IV.)

Bezüglich des Auftretens eines Minimums in den Photometerkurven der Fig. 9 wolle man Mitteilung II vergleichen, desgleichen bezüglich des Intensitätsabfalles der langzeitig belichteten Spektren nach kurzen Wellen. Die hier erhaltenen Spektren der blauen Leuchterscheinung am Thorium und die beim Aeonaeffekt der Mitteilung II wiedergegebenen zeigen im Verlauf der Photometerkurven weitreichende Übereinstimmung.

d) Rotglühender Thoriumzylinder. Erhitzung durch Kathodenstrahlbombardement. Wird ein Thoriumzylinder durch Kathodenstrahlbombardement von einer *Spitze* aus auf etwa 850° C erhitzt, so ergibt sich bei Ver-

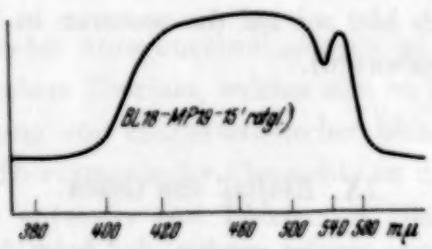


Fig. 11.
Mikrophotometerkurve für die Anordnung Draht/Thoriumzylinder; Zylinder rotglühend, Glasoptik.

wendung von Quarzoptik die unterste Kurve der Fig. 9. (Dieses Spektrum ist auf der gleichen Platte aufgenommen worden, von der ein Ausschnitt in Fig. 7 wiedergegeben ist; somit sind die beiden unteren Mikrophotometerkurven der Fig. 9 direkt miteinander vergleichbar.) Fig. 11 gibt eine Kurve für einen durch Kathodenstrahlbombardement auf etwa 850° C erhitzten Thoriumzylinder der Anordnung *Draht/Zylinder* wieder, welche mit Glasoptik (Spektrograph Nr. I) erhalten wurde.

Während bei diesen Versuchen *visuell nur ein Temperaturleuchten* des Thoriumzylinders beobachtet werden konnte, ergeben die Mikrophotometerkurven, daß *neben dem Temperaturspektrum das Spektrum der blauen Leuchterscheinung erhalten geblieben* ist. In den Photometerkurven zeigt

sich — entsprechend der erhöhten Temperatur des Thoriums — ein Überwiegen der langen Wellen, dann ein Minimum infolge der Sensibilisierungslücke der Platte, und schließlich ein Kurvenverlauf, welcher dem der Kurven entspricht, welche bei alleinigem Auftreten der blauen Leuchterscheinung erhalten werden. Der gleiche Befund ergab sich bei zahlreichen anderen Aufnahmen verschieden langer Belichtungsdauer bei Verwendung von Thorium, welches durch Elektronenbombardement auf entsprechend hohe Temperatur erhitzt war.

Erhitzung durch Gasbrenner. Weiterhin wurde ein Thoriumzylinder nicht durch Kathodenstrahlbombardement, sondern auf folgende Weise erhitzt: Eine Metallplatte, auf welche der Thoriumzylinder gesetzt wurde, wurde durch einen darunter gestellten Bunsenbrenner auf hohe Temperatur gebracht; hierbei erwärmte sich auch das Thorium auf eine Temperatur von etwa 850° C. Wurde nun ein Spektrum aufgenommen, so *ergab das Thorium nur das übliche Spektrum eines Temperaturstrahlers.* Anzeichen für ein gleichzeitiges Vorliegen der blauen Leuchterscheinung und ein Überdecken beider Spektren wie bei Kathodenstrahlbombardement waren *nicht* vorhanden (auch hier sei auf die weiteren in Mitteilung IV mitzuteilenden Versuche verwiesen).

IX. Einfluß von Gasen.

In Mitteilung II war gezeigt worden, daß beim Aeonaeffekt in Gegenwart ganz geringer Gasmengen die blaue Leuchterscheinung an der Anode besonders intensiv erhalten wird. Auch beim Thorium ergab sich die gleiche Erscheinung. Vor oder nach stärkeren Gasausbrüchen fand eine *Intensitätssteigerung* der Leuchterscheinung bei den Anordnungen Spitze/Zylinder und Draht/Zylinder statt, desgleichen bei Einführung geringer Mengen von Wasserstoff in das Rohr. Auch eine *Erniedrigung der minimalen Spannung,* welche zum Auftreten der blauen Leuchterscheinung erforderlich ist, wurde in Gegenwart geringer Gasmengen im Rohr — in entsprechender Weise wie in Mitteilung II dargestellt — erhalten.

X. Kraterbildung.

Bei der Anordnung Thoriumzylinder/Spitze macht sich in gleicher Weise, wie in Mitteilung II erwähnt, die Ausbildung eines Kraters gegenüber

der Spitze an der Stelle bemerkbar, wo der am intensivsten leuchtende Anodenpunkt auftritt. Auch hier finden wir eine erhebliche Zerstäubung des Materials der Anode, welche zu einer geometrischen *Abbildung der Kathode auf der Glaswand* führt, hingegen nur eine geringe Kathodenzerstäubung. Weiterhin wird auch hier das Auftreten erhöhter Kraterwände erhalten und häufiges Zuwachsen des Zwischenraumes zwischen Anode und Spitze.

XI. Polarisation, Röntgenstrahlung.

Die Untersuchung des Polarisationszustandes der blauen Leuchterscheinung am Thorium ergab, daß *keine Polarisation* vorhanden ist. Hingegen wird bei allen Untersuchungen an Thorium *Röntgenstrahlung* erhalten, welche ebenfalls *sehr harte Komponenten* aufweist (vgl. Mitteilung II). Auf die Theorie der beobachteten Erscheinungen wird in Mitteilung IV eingegangen.

XII. Zusammenfassung.

Bei Wahl geeigneter Anregungsbedingungen ist es möglich, an einem Zylinder aus metallischem Thorium, welcher sich im Hochvakuum befindet, eine Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe zu erhalten, welche den ganzen Thoriumzylinder überzieht; zu diesem Zweck wird das Thorium als Anode entweder mit Elektronen bombardiert, welche von einer Spitze — in beliebiger Lage zur Anode — ausgehen, oder es wird als Kathode ein Draht benutzt, der etwa in der Achse eines Thoriumzylinders ausgespannt sein kann.

Das Spektrum der blauen Leuchterscheinung am Thorium verläuft kontinuierlich; sein (photographisch ermitteltes) Intensitätsmaximum liegt bei 4500 Å. Das Kontinuum erstreckt sich wenigstens von 6800 bis 2200 Å.

Wird das Thorium durch Elektronenbombardement auf etwa 850° C erhitzt, so zeigt sich das Spektrum eines Temperaturstrahlers, daneben jedoch auch das Spektrum der blauen Leuchterscheinung. Hingegen ergibt sich bei Erhitzung des Thoriums durch Gasheizung nur das Spektrum eines Temperaturstrahlers.

Auch beim Thorium läßt sich nachweisen, daß eine erhebliche Zerstäubung von Anodenmaterial und eine geringe Kathodenzerstäubung stattfindet.

Eine Polarisation der blauen Leuchterscheinung konnte nicht nachgewiesen werden; hingegen wurde bei allen Versuchen Röntgenstrahlung erhalten, welche sehr harte Komponenten aufwies.

Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. W. Friedrich, in dessen Institut die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden, sowie Herrn Dr. F. Rother für ihr förderndes Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Berlin, Januar 1931.

Nachtrag zu meiner Arbeit „Über die Kristallinterferenzen des Spinelektrons“[1]).

Von **H. Hellmann** in Hannover.

(Eingegangen am 22. Juni 1931.)

Herr E. Rupp teilte mir freundlicherweise mit, daß in seiner Arbeit: „Über eine unsymmetrische Winkelverteilung zweifach reflektierter Elektronen“[2]) versehentlich das Vorzeichen des beobachteten Effektes falsch angegeben wurde, was beim Abdruck der Arbeit im Jahrbuch des Forschungsinstituts der AEG berichtigt ist. Ich mußte in meiner Arbeit (l. c. S. 497) einen Deutungsversuch dieser Ruppschen Resultate, die bekanntlich aus der Mottschen Theorie[3]) nicht verständlich sind, wegen des umgekehrten Vorzeichens, das die Rechnung lieferte, verwerfen. Da durch die Berichtigung zu der Ruppschen Arbeit der Widerspruch im Vorzeichen beseitigt ist, kommt die von mir versuchte Auffassung doch in Frage[4]). Es mag deshalb hier der in meiner Arbeit nur angedeutete Gedankengang etwas ausführlicher formuliert werden.

Im Anschluß an das S. 496/497 meines Aufsatzes Gesagte nehmen wir ein elektrisches Feld F senkrecht zur Spiegeloberfläche, etwa in der X-Richtung an. Eine Materiewelle laufe außerhalb des Feldes senkrecht zur Z-Achse und sei von y in der Form $e^{\frac{i}{\hbar} q y}$ abhängig. Diese Abhängigkeit bleibt auch im Felde bestehen. Für den x-abhängigen Teil der Welle bekommt man damit aus der Grundgleichung (1)[1]) die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 \psi^{1,2}}{\partial x^2} + \frac{eF}{cC} \frac{\partial \psi^{1,2}}{\partial x} + \left(\frac{p^2}{\hbar^2} \mp \frac{eqF}{\hbar cC}\right) \psi^{1,2} = 0, \tag{1a}$$

worin $p(x)$ den relativistischen Impuls in der X-Richtung

$$p^2 = \left(\frac{E + eV}{c}\right)^2 - m_1^2 c^2 - q^2$$

---

[1]) H. Hellmann, ZS. f. Phys. **69**, 495, 1931.

[2]) E. Rupp, ebenda **61**, 158, 1930.

[3]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 425, 1929.

[4]) Sie berührt sich mit den Ansätzen von O. Halpern, ZS. f. Phys. **67**, 320, 1931.

bedeutet. Mit dem Ansatz $\psi^{1,2} = \sqrt{C}\,\varphi^{1,2}$ gewinnt man für φ die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \varphi^{1,2}}{\partial x^2} + \left(\frac{p^2}{\hbar^2} - \frac{3}{4}\frac{e^2F^2}{c^2C^2} - \frac{1}{2}\frac{e}{cC}\frac{\partial F}{\partial x} \mp \frac{eqF}{\hbar cC}\right)\varphi^{1,2} = 0, \qquad (1\,b)$$

die der aus der Optik bekannten Schwingungsgleichung entspricht.

Die Klammer ist dann dem Quadrat des Brechungsindex proportional. Der Einfluß des Spins zeigt sich in den Gliedern mit F, insbesondere in dem Gliede $\mp \frac{eq}{\hbar cC}F$, welches den Brechungsindex für beide Polarisationsfälle verschieden macht und damit die Polarisierung bei der Reflexion ermöglicht. Zur Inhomogenität des Brechungsindex und damit zur Reflexion trägt dies um so mehr bei, je größer $\partial F/\partial x$ ist.

Man kann das Glied deuten als herrührend von der Einstellung eines elektrischen Dipols in positive oder negative Feldrichtung. Die Abhängigkeit von q bedeutet dann, daß für die Einquantelungsaufspaltung ein um so kleinerer Teil des elektrischen Spins wirksam ist, je mehr die Fortpflanzungsrichtung der Welle mit der Feldrichtung zusammenfällt. Dies verschiedene Verhalten, verglichen mit der Einquantelung des magnetischen Spins im Magnetfeld, erklärt sich dadurch, daß der elektrische Dipol, der mit einem bewegten magnetischen verbunden ist, nach der klassischen Elektrodynamik stets senkrecht zur Strahlrichtung bleibt[1]), während der magnetische Dipol bekanntlich alle Richtungen zum Strahl einnehmen kann.

Diese Abhängigkeit des Brechungsindex von q liefert *ein* Argument zugunsten streifender Einfallswinkel. Zu einem anderen führt folgende Überlegung.

Wenn wir wie bisher — immer in starker Schematisierung — über die Feldrichtungen längs der Oberfläche mitteln, dann geht ein Feld konstanter Richtung vom Außenraum durch eine negative Ladungswolke bis zur ersten Schicht von Atomkernen. Nach Durchschreiten dieser Schicht kehrt aber F sein Vorzeichen um. Dadurch bekommt dort die Welle den größeren Brechungsindex, die vorher den kleineren hatte. Beim Mitwirken weniger Schichten überwiegt noch im Mittel *eine* Feldrichtung, da im ganzen ja beim Eintritt in das Metall eine Änderung des mittleren Potentials stattfindet. Über eine größere Tiefe gemittelt wird dagegen $F = 0$ und damit der mittlere Brechungsindex für beide Wellen derselbe. Dann ist in der Näherung dieses Bildes kein beträchtlicher Polarisierungseffekt zu

[1]) H. Frenkel, ZS. f. Phys. **37**, 248, 1926.

erwarten, was ja bei symmetrischem Potentialverlauf auch meine Rechnung für Raumgitter ergab (l. c.)[1]).

Wenn dagegen bei streifender Inzidenz schon die Oberfläche bis zur ersten Kernschicht stark reflektiert[2]), kann die reflektierte Intensität beider Wellen merklich verschieden ausfallen. Stärke und Inhomogenität des Feldes werden von der Ladung der Kerne abhängen, nicht von dem mittleren Potential des Metalles gegen den Außenraum. Dies spielt erst eine Rolle, wenn mehrere Schichten merklich mitwirken. Für ein allgemeines Anwachsen des Effektes mit der Kernladung des Metalls scheinen nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Rupp neuere Wiederholungen des Versuchs mit verschiedenen Metallen zu sprechen. Wenn die hier versuchte Deutung richtig ist, dann muß der Effekt verschwinden, wenn man zu etwas größeren Winkeln übergeht; erst bei ganz großen Streuwinkeln sollte der Mottsche Effekt auftreten.

Die Beantwortung der Frage nach der absoluten Größe der Polarisierung hängt von der Auflösung der Gleichung (1) ab. Dabei ist leider das übliche von der geometrisch-optischen Näherung ausgehende Lösungsverfahren nicht brauchbar, da hier nur der Fall sehr kleiner p, d. h. die Umgebung des Bahnscheitels bzw. der Brennlinie interessiert. Gerade da versagt dies Näherungsverfahren, wo der Spineffekt merklich wird.

Die quantitative Begründung dieses Erklärungsvorschlags bleibt also offen.

Unter Zusammenfassung der qualitativen Betrachtungen lassen sich im Partikelbild die Polarisierung bei großem Streuwinkel (*a*) und die bei streifender Reflexion (*b*) etwa folgendermaßen gegenüberstellen:

a) Die starke Ablenkung deutet auf Passieren eines hohen Feldes. Zur Polarisierung trägt nur ein Atom bei, das Feld ist nur während der kurzen Zeit des Durchganges des Elektrons durch *einen* Kernbereich wirksam. Also: Auf den Dipol wirkt kurze Zeit ein hohes Feld mit großer Inhomogenität.

b) Bei streifender Reflexion gelangt das Elektron nur in schwächere Felder. Es wirken aber viele Atome zusammen. Während des Durchganges des Elektrons durch die Ladungswolken mehrerer Atome unter Bevorzugung der äußersten Spiegeloberfläche wirken die einzelnen Felder

---

[1]) Ein Effekt, der dem Mottschen entspricht, ließ sich mit der ersten Näherung der dynamischen Theorie der Kristallinterferenzen noch nicht erfassen.

[2]) Klassisch würde das Elektron in dieser Schicht in das Metall hineingezogen.

überwiegend im gleichen Sinne. Also: Auf den Dipol wirkt lange Zeit ein schwaches Feld mit kleinerer Inhomogenität.

Die obigen Überlegungen bezogen sich auf Elektronenpolarisation. Die Gleichungen (1) gelten natürlich auch für Protonenwellen. Bezogen auf gleiche Energie ist aber bei diesen das ausschlaggebende Spinglied in (1) ungefähr im Verhältnis $\sqrt{\frac{m}{M}}$ (M = Protonenmasse) kleiner, während die ganze Klammer mit p^2 nur größer wird. Der Einfluß des Spins auf den Brechungsindex tritt also sowohl absolut als erst recht prozentual völlig zurück.

Hannover, Juni 1931.

Die Kristallstruktur von N_2O_4.

Von **Sterling B. Hendricks** in Washington.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Mai 1931.)

L. Vegard[1]) hat vor kurzem Pulveraufnahmen von festem N_2O_4 oder NO_2 erhalten. Die Auswertung der Röntgenaufnahmen führte ihn auf eine kubische Struktur, Raumgruppe $I2_13$, mit den Sauerstoffatomen in der allgemeinen Punktlage ($x = 0{,}178$, $y = 0{,}25$, $z = 0{,}403$) und den Stickstoffatomen auf den zweizähligen Achsen ($u = 0{,}403$). Eine solche Anordnung gibt lineare NO_2-Gruppen mit einem Abstand Stickstoff—Sauerstoff etwa gleich 1,38 Å.

Bei der Diskussion der Raumgruppen findet Vegard, daß die Stickstoffatome alle kristallographisch gleichwertig sind und schließt hieraus, *daß eine Anordnung nach der Molekularformel* N_2O_4 *ausgeschlossen ist.* Ob die Atome gleichwertig sind oder nicht, ist aber für die Bildung von N_2O_4-Molekülen belanglos.

Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ in gasförmigem Zustande ist für mehrere Temperaturen zwischen 273 und 373° K gemessen worden[2]). ΔH_0 hat den Wert $-13{,}132$ cal/mol N_2O_4. Die Lichtabsorption einer Mischung von N_2O_4 und NO_2 im sichtbaren Bereich ist wahrscheinlich durch Anregung von Elektronensprüngen in NO_2 verursacht, so daß die Abnahme der Absorption mit der Temperatur durch abnehmende Konzentration von NO_2 (Zunahme von K) erklärt wird.

Diese Beobachtungen zwingen uns anzunehmen, daß wir im festen Zustande N_2O_4-Moleküle haben. Eine Untersuchung ergibt, daß eine solche Struktur nur mit den Raumgruppen $I23$, $Im3$, $I\bar{4}3m$ vereinbar ist.

Die Atompositionen sind durch drei oder vier Parameter bestimmt. Es ist deshalb unmöglich, eine vollständige Strukturanalyse der allein erhältlichen mittels Pulveraufnahmen zu machen. Der allgemeinste Fall wird durch die Raumgruppe $I23$ gegeben, wobei ein Symmetriezentrum die Minimumsymmetrie der Moleküle ist. Die Sauerstoffatome sind in der allgemeinen Lage (drei Parameter), und die Stickstoffatome besetzen die eine der beiden gleichwertigen Lagen 12a und 12b auf den zweizähligen Achsen (ein Parameter)[3]).

---

[1]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **68**, 184, 1931.

[2]) Schreiber, ZS. f. phys. Chem. **24**, 651, 1897.

[3]) R. W. G. Wyckoff, "The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups", Carnegie Inst. Wash., 1930.

Die Fig 1. zeigt die vier Parameter, welche die Struktur des N_2O_4-Moleküls festlegen. Der allgemeine Fall wird durch die Annahme vereinfacht, daß der Stickstoff—Sauerstoff-Abstand Y etwa 1,20 Å ist und die Winkel α etwa 120° sind. Die Parameter, welche festgelegt werden sollen, sind der Winkel β, und X der Abstand zwischen den Stickstoffatomen. Befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten kann mit $X = 1{,}1$ bis 1,7 Å und $\beta = 0$ bis 25° erhalten werden. Besonders die niedrige Intensität von (222) verlangt,

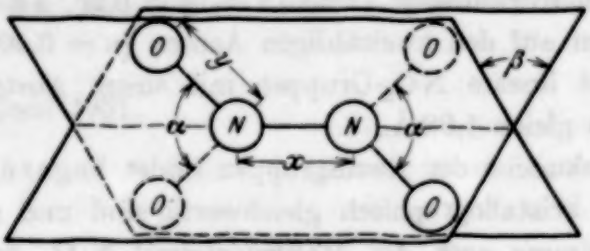


Fig. 1.

daß β kleiner als 25° ist und deutet sogar stark auf einen Wert nahe bei 0°, innerhalb weiter Grenzen der oben angenommenen Werte von Y und α. Eine genaue Fixierung der Atompositionen ist natürlich bei der hohen Anzahl von Parametern unmöglich.

Es dürfte von Interesse sein, einige Bemerkungen zu machen. Die Strukturbestimmung von N_2O_4 deutet an, daß Molekülrotation bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht vorhanden ist. Röntgenaufnahmen bei höherer Temperatur oder Bestimmungen der spezifischen Wärme in dem Temperaturbereich des festen Zustandes würde vielleicht das Auftreten von Molekülrotation zeigen. Der gefundene Wert von β, welcher ein ebenes Molekül im festen Zustand andeutet, ist wahrscheinlich zum größten Teil durch die intermolekularen Kräfte bestimmt. In dem gasförmigen Zustande wird β möglicherweise einen anderen Wert haben, z. B. 90°, weil es dann durch die intramolekularen Kräfte bestimmt sein würde.

Schwierigkeiten bei Bestimmung des Molekültypus im festen Zustande dürfte auch bei Sauerstoff erwartet werden, weil Messungen der magnetischen Suszeptibilität die Existenz von O_4-Gruppen im flüssigen Zustande andeuten. Der Wert von ΔH_{298} für die Reaktion $O_4 \rightleftarrows 2\,O_2$ ist etwa 128 cal/mol[1]).

[1]) V. Kondratjew u. S. Bressler, Nature **125**, 164, 1930.

Zur Frage der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes bei Cu_2O. Bemerkung zur Arbeit „Variable Widerstände und ihre hydrodynamische Analogie" von R. Auerbach[1]).

Von **E. Engelhard** und **B. Gudden** in Erlangen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1931.)

Aus der in der Überschrift genannten Arbeit Auerbachs könnte geschlossen werden, daß der spezifische Widerstand des Cu_2O mit steigender Belastung abnimmt. In Ergänzung früherer Angaben wird durch neue Messungen belegt, daß für solche Annahme keinerlei experimenteller Anhalt besteht. Auch aus theoretischen Gründen ist Ungültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Cu_2O unwahrscheinlich.

§ 1. Gelegentlich eines Versuchs, zwischen elektrischen Leitungsvorgängen und hydrodynamischen Erscheinungen eine Analogie durchzuführen, sagt R. Auerbach, daß bei der Gruppe der variablen Leiter außer der Erwärmung noch andere Gründe für eine beobachtete Abweichung vom Ohmschen Gesetz vorliegen und gibt zum Beleg Messungen an Cu_2O. Beispielsweise zeigt seine Fig. 5, daß der Widerstand des Cu_2O bei einer Spannungssteigerung um das 45fache auf den zehnten Teil sinkt; er bezeichnet dies als „reale Abweichung vom Ohmschen Gesetz" (S. 504). Zum Beweis, daß es sich hier nicht um eine Erwärmung handelt — Cu_2O hat einen hohen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes —, bringt er eine Messung in Fig. 16 auf Grund einer besonders konstruierten Meßschaltung. Hiernach soll der Widerstand des Cu_2O bei einem Spannungsverhältnis von 10 : 1 im Verhältnis 1 : 4 stehen.

Die Arbeit von Auerbach enthält leider keinerlei Angaben über den Absolutwert der benutzten Spannungen, Feldstärken, Stromstärken und Stromdichten, sowie über das benutzte Cu_2O nach Behandlung, Form, Größenverhältnissen, Elektroden; es ist somit schwierig herauszubringen, wie eigentlich der Verfasser zu seinen auffallenden Ergebnissen gelangt ist. Diese stehen im Widerspruch zu den früheren[2]) Angaben Vogts aus dem hiesigen Institut, der an Cu_2O „*keine* systematischen Abweichungen vom Ohmschen Gesetz" gefunden hat. Wenn Auerbach demgegenüber recht hätte, wäre die Vogtsche Arbeit mehr oder minder wertlos, ja sinnlos. Es erschien uns daher notwendig, nochmals klarzulegen, daß in Cu_2O das

[1]) ZS. f. Phys. **66**, 499, 1930.

[2]) Ann. d. Phys. (5) **7**, 183, 1930.

Ohmsche Gesetz strenge Gültigkeit hat und beobachtete Abweichungen auf Fehlerquellen, wie Temperaturänderung oder Übergangswiderstände zurückzuführen sind.

§ 2. Wir untersuchten Cu_2O-Kristallite und Cu_2O-Einkristalle. Sie wurden hergestellt durch Oxydation von reinstem Elektrolytkupfer bei etwa 950°. Wir bringen in Fig. 1 je ein Meßergebnis für Einkristall und Kristallit bei sehr kleinen Feldstärken und bei größeren Feldstärken. Bei kleinen Feldstärken besteht offenbar genaue Proportionalität von Spannung

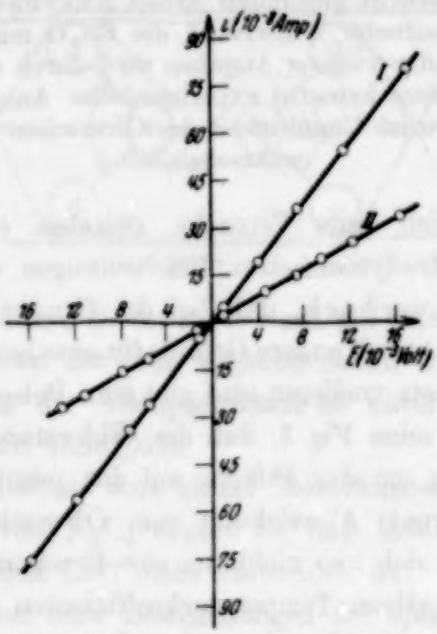


Fig. 1 a.
Strom-Spannungs-Charakteristik des Cu_2O bei kleinen Feldstärken.
I: Einkristall, $q = 0{,}40 \cdot 0{,}41\ cm^2$, $l = 0{,}20\ cm$.
II: Kristallit, $q = 0{,}10 \cdot 0{,}49\ cm^2$, $l = 1{,}02\ cm$.
Elektroden: Silber im Vakuum aufgedampft.

und Strom, während Auerbach gerade bei kleinen Spannungen die größte Abhängigkeit findet (seine Fig. 5); bei größeren Feldstärken sinkt allerdings der Widerstand mit steigender Belastung, doch liegt das offenbar nur an der unvermeidlichen Temperaturerhöhung. Der Kristallit zeigt beispielsweise bei 2,5 Milliwatt Belastung 40000 Ohm, bei 900 Milliwatt nur noch 25000 Ohm. Diese Widerstandsabnahme entspricht einer Temperaturerhöhung von nur 20°; da die Platte eine Masse von rund 0,3 g hatte und die spezifische Wärme 0,115 beträgt, würde bei 900 Milliwatt unter Vernachlässigung der Ableitungsverluste eine Temperaturerhöhung von 20° in rund 3 Sekunden erreicht sein. Es besteht also auch hier *kein* Anlaß, anzunehmen, daß bei der benutzten Feldstärke von 150 Volt/cm irgendeine

wirkliche Abweichung vom Ohmschen Gesetz vorliegt. Die Stromdichte betrug dabei 0,13 Amp./cm². Beim Einkristall der Fig. 1 gingen wir bis zu Feldstärken von 250 Volt/cm und Stromdichten von 0,018 Amp./cm² ohne anderes Ergebnis. Wir haben schließlich zur weiteren Sicherstellung dieses Ergebnisses noch diejenige Schaltung angewandt, die nach der Ansicht Auerbachs scheinbare Widerstandsänderungen durch Temperaturerhöhung von wirklichen Abweichungen vom Ohmschen Gesetz unterscheiden läßt. Dabei wechselten wir die Feldstärke im Verhältnis 1 : 200,

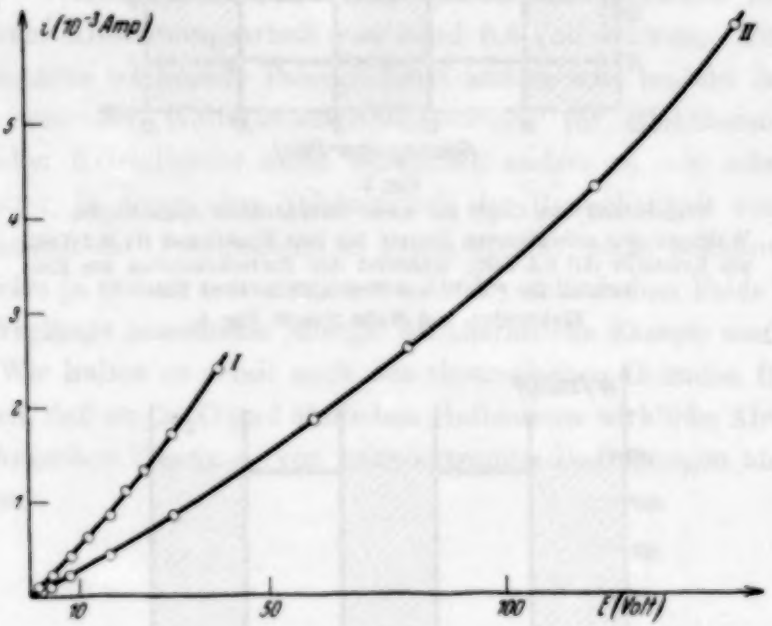


Fig. 1 b.
Strom-Spannungs-Charakteristik des Cu_2O bei höheren Feldstärken (sonst wie 1a).

nicht nur 1 : 10 wie Auerbach. Fig. 2 zeigt, daß auch jetzt keine Andeutung einer Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Stromdichte oder Feldstärke besteht, vielmehr die erhaltene Kurve genau der von Auerbach an Chromnickel gewonnenen (seine Fig. 16a) entspricht. Es gelingt jedoch ohne weiteres, Abhängigkeiten der von Auerbach angegebenen Art (seine Fig. 16c) zu erhalten, wenn absichtlich *Übergangswiderstände* zwischen dem Cu_2O und den Elektroden geschaffen werden. Fig. 3 zeigt eine solche Messung, bei der die Cu_2O-Platte *ohne die Endflächen zu versilbern* zwischen Messingbacken eingeklemmt war, nachdem die Endflächen mit der Hand angefaßt worden waren. Hier setzt sich der Gesamtwiderstand offenbar aus einem feldstärkeabhängigen Übergangswiderstand und aus dem konstanten Bahnwiderstand zusammen. Bei

Übergangswiderständen kommt noch die Gefahr örtlicher Erhitzungen dazu, die wegen des sehr hohen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der vergleichsweise geringen Wärmeleitfähigkeit des Cu_2O zu inhomogener Stromdichte und damit zu sehr unübersichtlichen Leitungsvorgängen führen können; dies wird vor allem in Erscheinung treten,

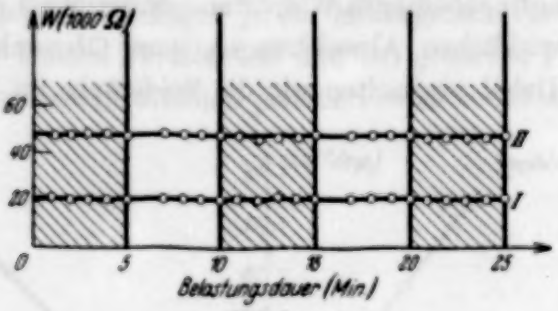


Fig. 2.
Widerstand von Cu_2O für zwei verschiedene Spannungen.
Während der schraffierten Zeiten lag am Einkristall (I) 0,2 Volt, am Kristallit (II) 0,6 Volt; während der Zwischenzeiten am Einkristall 10^{-3} Volt, am Kristallit $3 \cdot 10^{-3}$ Volt.
Elektroden und Maße wie in Fig. 1.

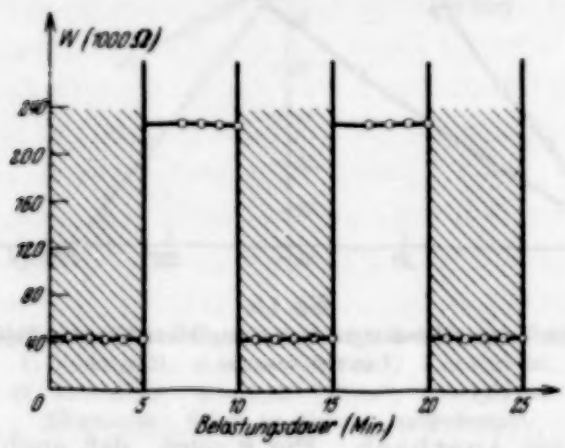


Fig. 3.
Widerstand des Cu_2O-Kristallits mit Übergangswiderständen für zwei verschiedene Spannungen.
Während der schraffierten Zeiten lagen 3,2 Volt, während der Zwischenzeiten $16 \cdot 10^{-3}$ Volt an den Elektroden.

wenn die Messungen in Luft ausgeführt werden; wir wandten zur Konstanthaltung der Temperatur Hexan- oder Paraffinölbäder an.

Experimentell erscheint uns also nach wie vor die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes in Cu_2O vollkommen gesichert[1]).

[1]) Wir befinden uns hier offenbar in völliger Übereinstimmung mit W. Schottky, F. Störmer und F. Waibel (ZS. f. Hochfrequenztechn. **37**, 162, 1931).

§ 3. Schließlich möge noch kurz besprochen werden, ob irgendein theoretischer Anhalt besteht, Abweichungen vom Ohmschen Gesetz in Cu_2O und ähnlichen Halbleitern zu vermuten. Ein mit steigender Feldstärke sinkender Widerstand wäre nur zu erwarten, wenn *entweder* die Elektronenkonzentration *oder* die freie Weglänge der Elektronen mit steigender Feldstärke wächst. Ersteres könnte durch eine Art Stoßionisation erfolgen, doch ist die von Leitungselektronen selbst bei Feldstärken von 1000 Volt/cm während einer freien Weglänge aufgenommene Energie von etwa 10^{-3} Voltelektronen immer noch viel zu klein gegenüber der im Cu_2O gemessenen Abtrennungsarbeit von rund 0,3 Voltelektron. Für eine mit der Feldstärke wachsende Beweglichkeit andererseits besteht deshalb kein Anhalt, weil der Weiterleitungsmechanismus für Elektronen auch im isolierenden Kristallgitter nicht wesentlich anders zu sein scheint als im Metallgitter, in denen eine Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Feldstärke, soweit sie experimentell in Frage kommt, nicht bekannt ist. Eine solche wäre ja erst zu erwarten, wenn die im elektrischen Felde längs einer freien Weglänge gewonnene Energie die thermische Energie merklich übertrifft. Wir halten es somit auch aus theoretischen Gründen für unwahrscheinlich, daß an Cu_2O und ähnlichen Halbleitern wirkliche Abweichungen vom Ohmschen Gesetz — von ganz extremen Bedingungen abgesehen — auftreten.

Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und der Dämpfung von festen Isolatoren.

Von **R. Weber** in Frankfurt a. M.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1931.)

Messungen mit einer Schwebungsmethode zeigen im Wellenlängenbereich 200 bis 1000 m ausgeprägte Maxima der Dielektrizitätskonstante und der Dämpfung.

In einer früheren Veröffentlichung[1]) ist eine Schwebungsmethode zur Messung der Dielektrizitätskonstante (DK) von leitenden Stoffen beschrieben, bei der die Leitfähigkeit mit einander entgegengeschalteten Elektronenröhren kompensiert wird. Das Schaltungsschema des Röhrengenerators ist in Fig. 1 wiedergegeben. Es bedeutet hierbei: C_x der Ver-

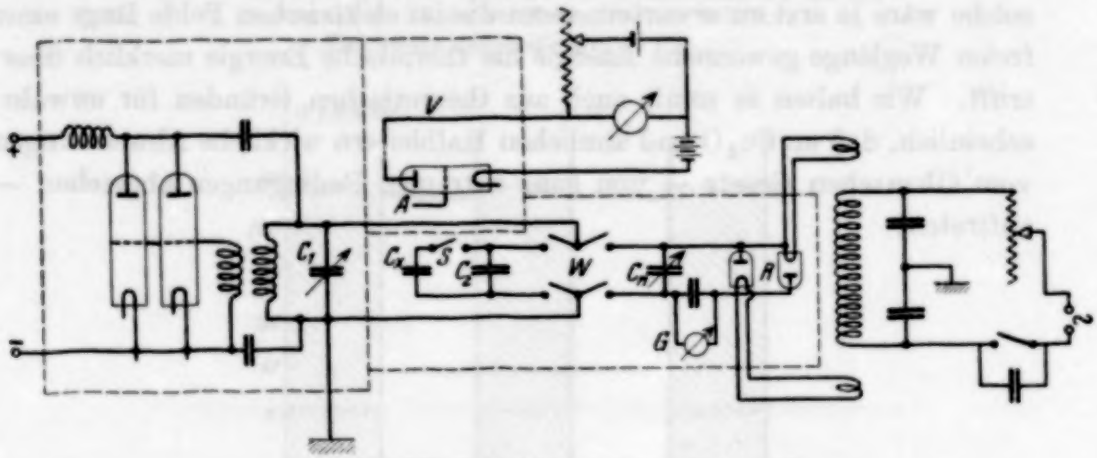


Fig. 1.

suchskondensator, C_n der Normalkondensator, R die antiparallel geschalteten Elektronenröhren, die zur Kompensation der Leitfähigkeit dienen, W der Umschalter und V das Röhrenvoltmeter, das den Vergleich der Dämpfung gestattet. Bei dem Versuch, mit der Methode die Frequenzabhängigkeit der DK von wässrigen Lösungen zu messen, ergab sich zunächst folgende Schwierigkeit: Wurde ein üblicher Radiodrehkondensator mit dem Normalkondensator (C_n) verglichen, so stimmten die bei *einer* Frequenz abgeglichenen Kapazitätswerte bei *anderen* Frequenzen nicht miteinander überein. Verschiedene Luftkondensatoren zeigten zwischen $\lambda = 200$ m

[1]) W. Graffunder u. R. Weber, ZS. f. Phys. **65**, 723, 1930; ferner Ann. d. Phys. (5) **9**, 887, 1931.

und $\lambda = 1000$ m (300 bis 1500 Kilohertz) Abweichungen von maximal 0,03% gegenüber dem Normalkondensator. Durch die weiter unten besprochenen Versuche wurde festgestellt, daß es sich hierbei nicht um Meßfehler oder Fehler in der Methode handeln konnte. Als einzig mögliche Erklärung blieb die Zurückführung der Abweichungen auf eine Änderung der DK und der Dämpfung des Isoliermaterials, mit dem die beiden Plattensysteme des Drehkondensators gegeneinander isoliert waren. Fig. 2a zeigt diese Frequenzabhängigkeit der Kapazität eines mit Hartgummi isolierten Drehkondensators.

Diese Beobachtung gab den Anlaß, das Verhalten der DK und der Dämpfung von einigen festen Stoffen näher zu untersuchen.

Vor einiger Zeit sind von H. Kühlewein[1]) Ergebnisse veröffentlicht worden, die er an Isolierstoffen mit einer Resonanzmethode erhalten hat.

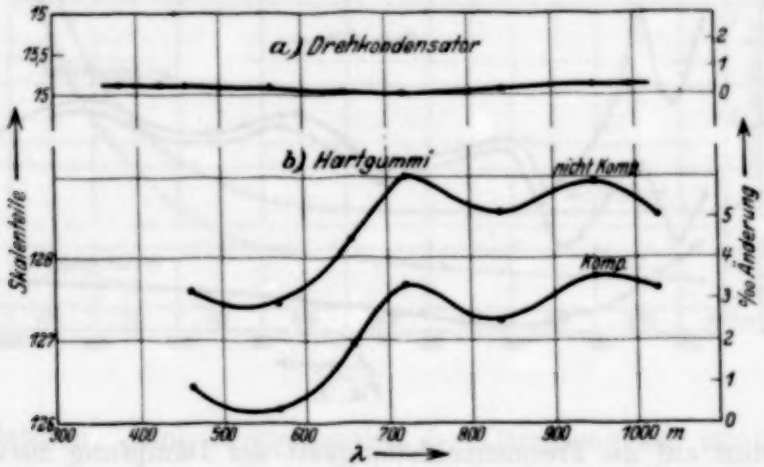


Fig. 2.

Es sei vorweg bemerkt, daß die von H. Kühlewein gefundenen Werte eine erheblich größere Frequenzabhängigkeit aufweisen, als die nachstehend mitgeteilten Messungen ergaben.

Bei den Untersuchungen von festen Isolierstoffen wurde als Versuchskondensator (C_x, Fig. 1) ein mit Bernstein isolierter Zweiplattenkondensator benutzt (Durchmesser der Platten 20 cm). Fig. 2b zeigt die Frequenzabhängigkeit der Kapazität dieses Kondensators mit einer *Hartgummiplatte* als Dielektrikum. Die maximale Änderung der Kapazität beträgt 0,03%; Kühlewein findet in demselben Frequenzgebiet eine Änderung der DK von ungefähr 10%. Abgesehen von parallelen Verschiebungen, die von dem verschieden starken Einpressen zwischen die Kondensator-

[1]) H. Kühlewein, ZS. f. techn. Phys. **10**, 280, 1929.

platten herrühren[1]), waren die von mir gemessenen Kurven gut reproduzierbar. Die eine der beiden Kurven *b* ist ohne, die andere mit Kompensation der Leitfähigkeit aufgenommen. Die Parallelität der Kurven zeigt, daß es sich nicht um einen Dämpfungseffekt handelt.

Besonders interessant erwiesen sich Messungen an roter *Vulkanfiber*. Trägt man die Kapazitätswerte ohne Rücksicht auf die verschiedene Dämpfung auf, so erhält man Kurven, wie sie in Fig. 3a dargestellt sind. Bei Kompensation der Dämpfung mit Hilfe der Elektronenröhren — in diesem Falle waren es Röhren der Type REN 2204 — wurde jedoch die Kurve 3b erhalten. Die auffallenden Schwankungen der Kurve 3a sind

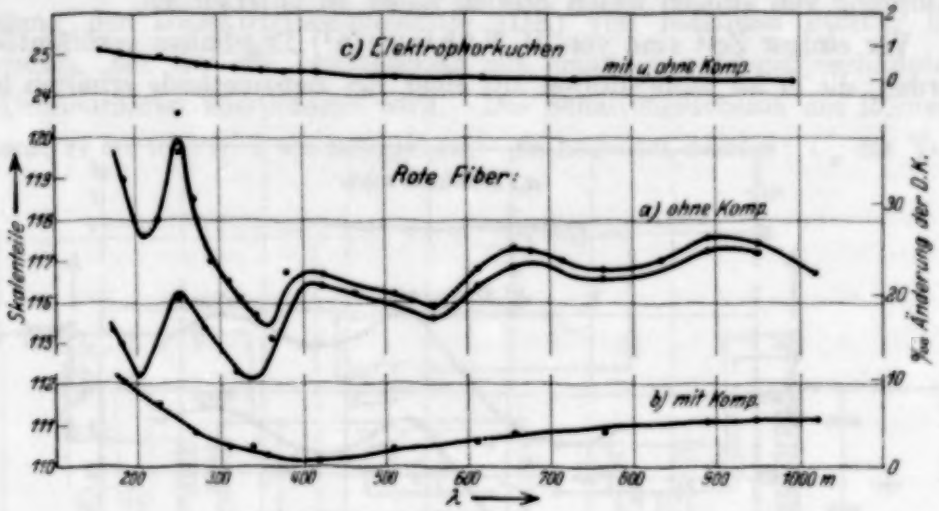


Fig. 3.

hier somit auf die Frequenzabhängigkeit der Dämpfung zurückzuführen, deren theoretische Klärung bei der wenig definierten chemischen Zusammensetzung und Struktur dieses Stoffes Schwierigkeiten bereitet. Vielleicht sind die auftretenden Dämpfungsmaxima auf Nachwirkungsglieder zurückzuführen, auf die K. W. Wagner[2]) hingewiesen hat. Die DK dagegen ändert sich viel stetiger und nur um 0,08%. Die entsprechende Kurve von Kühlewein zeigt wiederum eine erheblich größere Frequenzabhängigkeit der DK von etwa 25% für denselben Bereich.

Bei *Glas* stimmen die Ergebnisse in bezug auf die DK mit denen von Kühlewein besser überein (Fig. 4). Die DK steigt um 3,9% und scheint unterhalb von $\lambda = 200$ m ein Maximum zu besitzen. Kühlewein schreibt

---

[1]) Aus diesem Grunde ist bei den hierher gehörigen Figuren als Ordinate neben der Kondensatorstellung nur die prozentuale Änderung der DK angegeben.

[2]) K. W. Wagner, Ann. d. Phys. **40**, 817, 1913. Ferner: F. W. Grover, Bull. Bur. of Stand. **7**, 495, 1911.

darüber: „Der Verlauf der DK ist unregelmäßig; er zeigt zwischen 100 bis 200 m und 800 bis 1600 m Unstetigkeiten."

Die von Kühlewein wiedergegebene Kurve über die Dämpfung bei Glas zeigt erhebliche Änderungen; bei meinen Messungen ergab sich jedoch für die Dämpfung ein durchaus stetiger Verlauf, wie ein Vergleich der kompensierten gegen die nicht kompensierte Kurve zeigt[1]).

Schließlich seien noch Meßergebnisse an einem Elektrophorkuchen (Fig. 3c) mitgeteilt, dessen Material wegen seines guten Isolationsvermögens und seiner elektrischen Polarisierbarkeit besonders interessierte. Es ergab sich eine Änderung der DK, die kleiner ist als bei allen anderen unter-

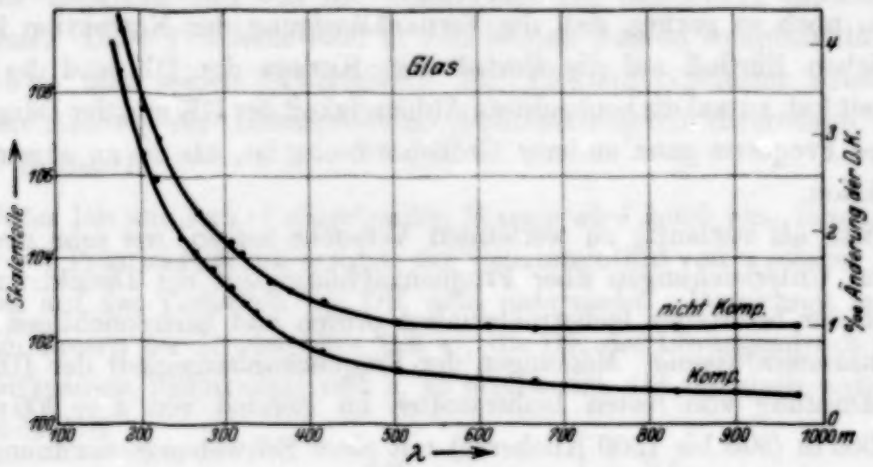


Fig. 4.

suchten Isolatoren. Eine Kompensation der Dämpfung war unnötig, da kein Unterschied gegen den Normalkondensator festzustellen war.

Durch Kontrollversuche wurde sichergestellt, daß die Ergebnisse davon unabhängig waren, durch welche Kombination von Selbstinduktion und Kapazität eine bestimmte Frequenz erzeugt wurde. Die Messung war somit unabhängig von der Größe der Induktivität im Schwingungskreise. Die Messungen wurden zunächst ohne Rücksicht auf die durch die Einstellung verschiedener Frequenzen bedingte Änderung der Schwingungsamplitude des Generators durchgeführt. Um einen etwaigen Einfluß der Schwingungsamplitude festzustellen, wurde bei einer Meßreihe die Amplitude durch Regelung der Heizung der Generatorröhren konstant gehalten; es ergaben sich dieselben Werte. Die Prüfung der Konstanz der Amplitude, die etwa

[1]) Über die Dispersion der DK von Glas liegen auch Messungen von R. Jaeger vor (Ann. d. Phys. **53**, 407, 1917), deren Meßpunkte aber nicht dicht genug liegen, um zum Vergleich herangezogen werden zu können.

150 Volt betrug, erfolgte mit dem Röhrenvoltmeter in Kompensationsschaltung.

Schließlich wurden die Messungen an Fiber mit einer anderen Kondensatoranordnung wiederholt, bei der sich zwischen den Platten des Kondensators und der Vulkanfiberplatte eine Ölschicht befand. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß es sich bei den Messungen nicht um einen Oberflächeneffekt handelt. Es war auch in dieser Anordnung keine Änderung der Ergebnisse zu beobachten.

Da die zur Messung benutzten Kompensationsröhren durch Überlastung zerstört wurden, konnte ihre Korrektionskurve[1]) nicht mehr aufgenommen werden. Die beobachteten Dämpfungen waren aber bei den untersuchten Stoffen noch so gering, daß die Vernachlässigung der Korrektion keinen merklichen Einfluß auf die Gestalt der Kurven der DK und der Leitfähigkeit hat, zumal die beobachtete Abhängigkeit der DK und der Dämpfung von der Frequenz ganz anderer Größenordnung ist, als die zu erwartende Korrektion.

Diese als vorläufig zu wertenden Versuche zeigen, wie sehr man bei genauen Untersuchungen über Frequenzabhängigkeit der Dielektrika den Einfluß der benutzten Isoliermaterialien prüfen und berücksichtigen muß.

Zusammenfassung. Messungen der Frequenzabhängigkeit der DK und der Dämpfung von festen Isolierstoffen im Bereich von $\lambda = 200$ m bis $\lambda = 1000$ m (300 bis 1500 Kilohertz) mit einer Schwebungsanordnung, die eine Kompensation der Leitfähigkeit gestattet, zeigten bei den untersuchten Materialien (Hartgummi, Vulkanfiber, Glas und Elektrophormasse) zum Teil beträchtliche Schwankungen. Bei genauen Messungen sind daher die von der Frequenz abhängigen Eigenschaften der benutzten Isoliermaterialien zu berücksichtigen.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität.

[1]) W. Graffunder u. R. Weber, a. a. O. S. 902.

Dielektrizitätskonstanten wässriger Lösungen.

Von **R. Weber** in Frankfurt a. M.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1931.)

Mit einer Schwebungsmethode wird der Konzentrationskoeffizient der Dielektrizitätskonstante von einigen Elektrolyten und Nichtelektrolyten bestimmt. Seine Änderung mit der Temperatur wird untersucht.

Unter den Eigenschaften wässriger Lösungen hat die Änderung der Dielektrizitätskonstante (DK) in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration, von der Frequenz und von der Temperatur ein besonderes theoretisches Interesse. Diese Probleme sind in den letzten Jahren hauptsächlich von P. Debye und seinen Mitarbeitern für Elektrolytlösungen sowie von anderen Autoren für Lösungen von Nichtelektrolyten theoretisch untersucht worden[1]).

Jedes Ion mit dem es umgebenden Wasser wird durch eine Ionensphäre geringerer Polarisierbarkeit ersetzt; der Gesamteinfluß von n solcher Ionensphären auf das Verhalten der DK wird untersucht. Bezeichnet man die DK im Innern der Ionensphäre mit ε_i, die DK des Lösungsmittels mit ε_a den wirksamen Ionenradius mit a, so ergibt sich für die nach außen hin wirkende DK

$$\varepsilon' = \varepsilon_a + n\frac{4\pi}{3}a^3(\varepsilon_i - \varepsilon_a)\frac{1+2\varepsilon_a}{\varepsilon_i+2\varepsilon_a}. \tag{1}$$

Setzt man nun die DK im Innern der Ionensphäre $\varepsilon_i = 1$ und schreibt für die DK des Lösungsmittels (ε_a) nur ε, dann vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\varepsilon' = \varepsilon\left[1 - \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon}n\frac{4\pi}{3}a^3\right], \tag{2}$$

oder, wenn $n\frac{4\pi}{3}$ durch c, die Konzentration in Mol/Liter ersetzt wird, nimmt die Gleichung die Form an:

$$\varepsilon' = \varepsilon(1-\gamma c), \tag{3}$$

wobei dann γ eine für jeden Elektrolyten charakteristische Konstante ist. Bei den folgenden Messungen wird deshalb diese Größe angegeben.

---

[1]) Zusammenfassende Darstellung: P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig, Hirzel, 1929. O. Blüh, Phys. ZS. **27**, 226, 1926 (ausführliche Literaturzusammenstellung). I. Estermann, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **8**, S. 258. H. Sack, ebenda, S. 307 (Literaturzusammenstellung).

Da die Größen γ, c und ε experimentell bestimmbar sind, so läßt sich aus

$$\gamma c = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} n \frac{4\pi}{3} a^3 \qquad (4)$$

der Radius a der Ionensphäre ermitteln.

Die bisher vorliegenden experimentell bestimmten Werte für γ weichen erheblich voneinander ab (vgl. Tabelle 2)[1]). Es erschien daher lohnend, mit einer früher beschriebenen Schwebungsmethode[2]) Messungen über die Konzentrationsabhängigkeit von Elektrolytlösungen anzustellen[3]).

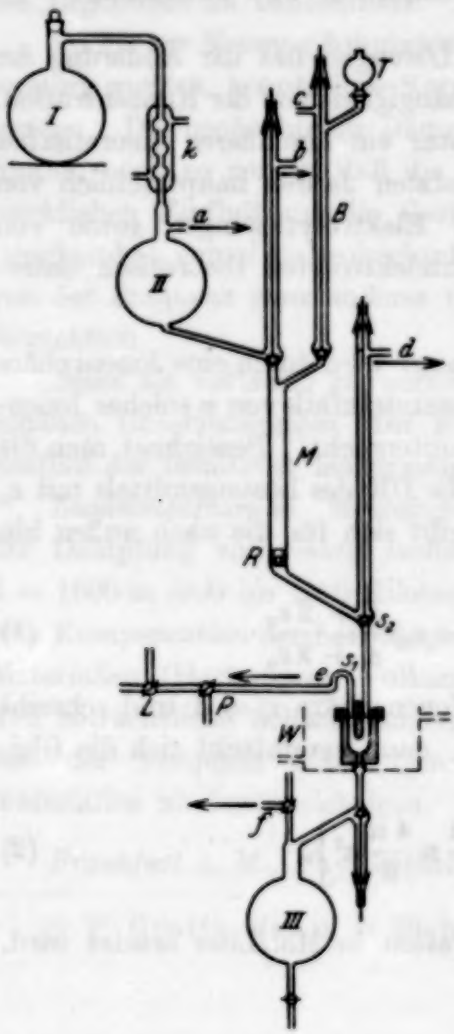


Fig. 1.

1. Die Herstellung der Lösungen.

Die Messungen wurden im Gebiet sehr geringer Konzentrationen ausgeführt. Um Fehler durch zufällige Verunreinigungen des Wassers zu vermeiden, mußte möglichst sorgfältig gereinigtes Wasser benutzt werden. Es wurde daher eine Apparatur gebaut, die es gestattete, das Wasser im Vakuum zu destillieren, die Lösungen im Vakuum herzustellen und in den Kondensator zu füllen, ohne daß sie mit der Luft oder anderen Stoffen, außer Glas und Silber, in Berührung kamen. Auch Glashähne wurden zunächst vermieden, da sie, um wasser- und vakuumdicht zu schließen, eingefettet werden müssen. Die zur Herstellung der Lösungen dienende Anlage ist in Fig. 1 dargestellt. Alle Glasteile, die mit dem Wasser in Berührung kommen, sind aus Jenaer Glas

[1]) P. Debye, Polare Molekeln, S. 143: „Tatsache ist, daß beim gegenwärtigen Stand der Messungen keine Schlüsse hinsichtlich irgendeiner Theorie gezogen werden dürfen. Alle bisherigen Methoden müssen nochmals überprüft und neue Methoden eingeführt werden."

[2]) W. Graffunder u. R. Weber, ZS. f. Phys. **65**, 723, 1930; Ann. d. Phys. **9**, 887, 1931.

[3]) Das Schaltungsschema ist auch in der voranstehenden Arbeit angegeben.

hergestellt, aus dem vor der Inbetriebnahme die löslichen Bestandteile durch langes Ausdampfen soweit wie möglich entfernt wurden.

Als Ausgangssubstanz diente gewöhnliches destilliertes Wasser. Dieses wurde zunächst aus einem verzinnten Kupfergefäß unter Stickstoff als Schutzgas durch einen Zinnkühler vordestilliert und dann in den Destillierkolben I übergeführt, der vorher, ebenso wie die ganze Apparatur, mit Stickstoff gefüllt war. Durch die Leitungen *a* bis *f* wurde sodann mit einer Wasserstrahlpumpe der Stickstoff weggepumpt. Der Kolben ließ sich durch elektrische Heizung auf etwa 25° C erwärmen, eine Temperatur, die bei dem vorhandenen Vakuum zur weiteren Destillation genügte. Der Wasserdampf kondensierte sich im Kugelkühler *K* und sammelte sich schließlich in dem Vorratsgefäß II. Da keine hohen Temperaturen zur Anwendung kamen, konnte auch als Destilliergefäß Glas unbedenklich benutzt werden. Die Wasserstrahlpumpe wurde während der Destillation, die für 3 Liter ungefähr 15 Stunden erforderte, ständig in Betrieb gehalten, um die bei der Destillation noch frei werdenden gelösten Gasreste zu entfernen. Auf diese Weise gelang es, Wasser mit einer Leitfähigkeit von $7 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{cm}^{-1}\,\Omega^{-1}$ zu erhalten.

Die Mischung der Lösungen erfolgte in dem Zylinder *M*, an den auf der einen Seite die Bürette *B* angeschmolzen war. Die Ausgangslösungen wurden durch den Tropftrichter *T* in die evakuierte Bürette gefüllt und hier von der gelösten Luft befreit. Der Mischzylinder *M*, der etwa 600 cm^3 faßte, wurde zunächst mit Wasser gefüllt, dem dann schrittweise abgemessene Mengen der Salzlösung aus der Bürette zugesetzt wurden. Die Meßreihe wurde bei Elektrolytlösungen daher in der Richtung von verdünnten nach konzentrierteren Lösungen durchgeführt. Zur Ablesung der Flüssigkeitsmengen befanden sich hinter dem Mischgefäß und der Bürette Spiegelglasskalen.

Zum Durchrühren der Lösungen befand sich in dem Mischgefäß *M* ein Glaskörper *R* mit einem eingeschmolzenen Eisenring, dessen Gewicht mit Schrot so ausgeglichen war, daß er in Wasser gerade untersank. Mit Hilfe eines Elektromagneten konnte der Rührer auf und ab bewegt werden.

Von dem Mischgefäß gelangten die Lösungen in den Meßkondensator, der weiter unten beschrieben wird, und von hier nach der Messung in den Kolben III.

Zwischen den einzelnen Gefäßen befanden sich Ventile. Die Ventilkegel saßen an einem Glasstab, der in einem Führungsrohr bis über den höchstmöglichen Wasserstand geführt war. Ein über das Rohr und den Stab gezogener Gummischlauch diente als Abschluß und gestattete durch

seine Elastizität ein Öffnen des Ventils. Infolge des Atmosphärendrucks hielten diese Gummiabschlüsse und auch die Ventile selbst dicht. Später wurde ein Teil der Ventile durch möglichst schwach gefettete Hähne ersetzt, nachdem sich herausgestellt hatte, daß die Ergebnisse durch Verwendung von Ramsayfett nicht beeinflußt wurden. Da alle Gefäße übereinander angeordnet werden mußten, erreichte die ganze Anordnung eine Höhe von 250 cm. Sie war auf einer Sperrholzplatte an der Zimmerwand befestigt.

2. *Der Meßkondensator.*

Als Meßkondensator für die Flüssigkeiten wurde ein Zylinderkondensator benutzt, der in Fig. 2 dargestellt ist. Das Kondensatorgefäß war durch eine Glasplatte G abgeschlossen, die drei Durchbohrungen besaß. In der mittleren Öffnung war die Innenelektrode befestigt; in die beiden anderen Öffnungen waren die Glasröhren S_1 und S_2 eingeschliffen, von denen die eine zur Pumpe, die andere zum Mischgefäß führte. Die Glasplatte ließ sich durch den Überwurfring R auf dem Kondensator aufschrauben. Der vakuumdichte Abschluß des Kondensators wurde mit weißem Siegellack erreicht. Der Kondensator war zuerst aus Kupfer hergestellt, das innen galvanisch vergoldet war. Da sich aber nach der Benutzung, vermutlich infolge der Porosität des Goldüberzugs, schwarze Flecken im Kondensator zeigten, wurde der ganze Kondensator aus Feinsilber angefertigt.

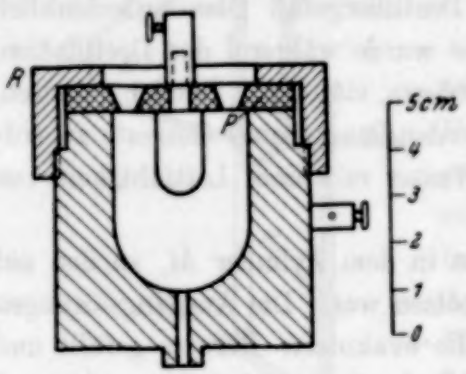


Fig. 2.

Neben seiner chemischen Widerstandsfähigkeit ist Silber auch durch seine große Wärmeleitfähigkeit für diesen Zweck besonders geeignet. Bei anderen Methoden genügt es, den Kondensator zur Erhaltung einer konstanten Temperatur in ein wärmeisolierendes Gefäß einzubauen. Da jedoch im vorliegenden Falle bei der Messung von Flüssigkeiten mit merklicher Leitfähigkeit größere Wärmemengen im Kondensator frei werden können, muß auf gute Wärmeleitfähigkeit besonders geachtet werden, um den Inhalt auf möglichst konstanter Temperatur zu erhalten. Der Kondensator wurde daher mit einem zweiten von Leitungswasser durchflossenen Kühlgefäß W umgeben. Während einer ganzen Meßreihe, die in der Regel nachts durchgeführt wurde, schwankte die Temperatur des Kühlwassers meist nur um

einige zehntel Grade. Die Temperatur wurde nach jedem Meßpunkt an einem Zehntel-Grad-Thermometer abgelesen und die Schwankung, wie weiter unten gezeigt wird, in der Auswertung berücksichtigt.

Bei den vorläufigen Messungen zeigte sich, daß einzelne Punkte über die Fehlergrenze der Methode hinaus streuten. Dies konnte darauf zurückzuführen sein, daß sich der Kondensator nicht ganz mit Flüssigkeit gefüllt hatte. Die Füllung geschah daher bei den endgültigen Messungen auf die folgende Art: Durch den Dreiwegehahn P wurde der Kondensator unter Zwischenschaltung eines mit flüssiger Luft gekühlten Gefäßes mit einer Kapselpumpe ausgepumpt. War er dann aus dem Mischgefäß M vollgelaufen, so wurde die Verbindung zum Mischgefäß, die bei diesen Versuchen bereits aus einem Hahn bestand, geschlossen, der Dreiwegehahn L geöffnet und der Inhalt so bei Atmosphärendruck gemessen. Die Flüssigkeit stand bei gefülltem Kondensator in den Röhren S_1 und S_2 etwa 10 cm über dem Kondensatordeckel. Um die Kapazität unabhängig von der Füllhöhe zu machen, waren die beiden Glasröhren mit Stanniol umkleidet. Bei der beschriebenen Art der Füllung ergaben sich genau reproduzierbare Kapazitätswerte.

Die Leerkapazität dieses Kondensators wurde durch Eichung mit verschiedenen Flüssigkeiten bekannter DK (Aceton, Benzol, Wasser) zu $0{,}91_2$ cm bestimmt.

3. Die Abhängigkeit der DK von der Konzentration.

a) Bei anorganischen Elektrolytlösungen. Zur Bestimmung der Konzentration der untersuchten Lösungen ließen sich zwei Zahlenwerte benutzen:

1. Die aus der abgewogenen Stoffmenge und der Verdünnung errechnete Konzentration.

2. Die Leitfähigkeit, die sich aus der Differenz der kompensierten und der nichtkompensierten Kapazitätswerte ergibt[1]).

In den folgenden Kurven sind für die Konzentration die Mittel aus den beiden so erhaltenen Zahlen benutzt.

Es bedeutet im folgenden: C_0 die Kondensatorstellung bei offenem Schalter S (Fig. 1 der vorhergehenden Arbeit, Versuchskondensator abgeschaltet), C_1 die Kondensatorstellung bei leerem und C_2 diejenige bei gefülltem Versuchskondensator. Der Index „k." bedeutet: Leitfähigkeit durch Parallelwiderstand (Elektronenröhren) kompensiert, „n. k.": Leitfähigkeit nicht kompensiert. Die Temperaturkorrektionen wurden den im

[1]) Vgl. hierzu W. Graffunder u. R. Weber, a. a. O. S. 902.

Abschnitt 4 mitgeteilten Temperaturmessungen entnommen. Für jede Konzentration wurden zwei bis vier Meßpunkte aufgenommen, die im allgemeinen um weniger als 0,05% voneinander abwichen. In Tabelle 1 ist die Meßreihe an $BaCl_2$ ausführlich wiedergegeben.

Bei allen Elektrolyten — auch bei organischen — wurde eine der Konzentration proportionale Abnahme der DK beobachtet. Die Untersuchungen wurden im allgemeinen an noch verdünnteren Lösungen vorgenommen als bei den bis jetzt vorliegenden Messungen.

Die Stoffe wurden in reinstem Zustand von Kahlbaum bezogen. Um die von H. Sack[1]) aufgestellte Valenzregel nachprüfen zu können, wurden Salze mit ein- bis vierwertigem Metall und einwertigem Säurerest gemessen.

Fig. 3a zeigt die Ergebnisse für KCl. Der Faktor γ errechnet sich nach Formel (4) zu ungefähr 3. In Fig. 3b ist die Messung an $BaCl_2$ dar-

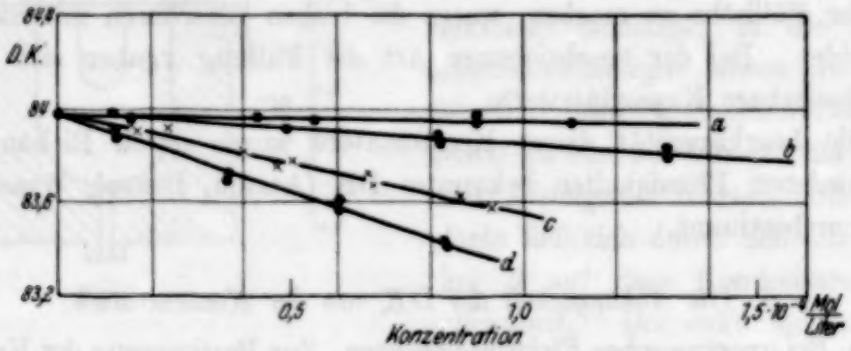


Fig. 3.

gestellt (vgl. Tabelle 1). Hieraus ergibt sich $\gamma = 11{,}5$. Fig. 3c und d zeigen die Kurve für $La(NO_3)_3$ und $Th(NO_3)_4$. Für $La(NO_3)_3$ ergibt sich $\gamma = 51{,}7$, für $Th(NO_3)_4$ $\gamma = 78{,}7$.

In der Tabelle 2 sind sämtliche von Debye[2]) über die gleichen Stoffe angegebenen γ-Werte zusammengestellt. Die Tabelle enthält außerdem die nach Formel (4) berechneten Werte für den wirksamen Ionenradius a.

Die Tabelle ist nach der benutzten Frequenz geordnet. Bei dieser Anordnung gelangt man zu der Vermutung, daß die starken Unterschiede der für denselben Stoff erhaltenen Werte von γ weniger auf Unzulänglichkeiten der Messung zurückzuführen sind, als daß vielmehr eine Frequenzabhängigkeit besteht. Die Streuung der Werte für γ ließe sich allerdings

[1]) H. Sack, Phys. ZS. **18**, 199, 1927.
[2]) Polare Molekeln, S. 142.

Tabelle 1 ($BaCl_2$).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\frac{10^{-4}\text{ Mol.}}{1000\text{ cm}^3}$	C_0	C_1	$C_{2_{k.}}$	$C_{2_{n.k.}}$	$C_{2_{k.}} - C_1$	$C_{2_{k.}} - C_{2_{n.k.}}$	Röhre korr.	T^0	T korr. (11,3°)	C korr.	ε
0	26,97	33,27	90,01	89,05	56,74	0,95	0	11,22	— 0,02	56,72	83,96
0	26,99	33,29	90,04	89,11	56,75	0,94	0	11,22	— 0,02	56,73	83,97
0,155	27,00	33,30	90,285	84,98	56,985	5,31	— 0,26	11,24	— 0,01	56,715	83,95
0,235	27,04	33,34	90,282	84,94	56,942	5,35	— 0,26	11,30	0	56,682	83,91
0,49	27,04	33,34	90,335	79,97	56,995	10,35	— 0,31	11,25	— 0,01	56,675	83,90
0,49	27,035	33,335	90,340	80,00	57,005	10,35	— 0,31	11,22	— 0,02	56,675	83,90
0,82	27,035	33,335	90,340	73,84	57,005	16,51	— 0,345	11,30	0	56,66	83,88
0,82	27,005	33,305	90,270	73,78	56,965	16,50	— 0,345	11,42	+ 0,02	56,64	83,85
1,3	27,015	33,315	90,030	65,07	56,715	24,95	— 0,10	11,35	+ 0,01	56,625	83,83
1,3	26,992	33,292	89,968	64,96	56,676	25,02	— 0,096	11,35	+ 0,01	56,59	83,79

Tabelle 2.

Verfasser	Methode	Frequenz sec^{-1}	KCl		$BaCl_2$		$La(NO_3)_3$		$Th(NO_3)_4$	
			γ	$a \cdot 10^8$	γ	$a \cdot 10^8$	γ	$a \cdot 10^8$	γ	$a \cdot 10^8$
R. Pechold	Ellipsoid	50	6,5 (9)	10,9(12,2)	—	—	—	—	—	—
R. Skancke u. E. Schreiner . .	Brücke	$8 \cdot 10^5$	2,5	7,96	8,3	11,9	13,0	13,8	—	—
H. Sack	Brücke	$2 \cdot 10^6$	6,9	11,2	16,5	14,9	24,2	17	—	—
Eigene Messung	Schwebung	$6,5 \cdot 10^6$	3	8,5	11,5	13,2	51,7	21,8	78,7	15,1
P. Walden, H. Ulich u. O. Werner	Resonanz	$7 \cdot 10^7$	10,2	16,0	45,0	20,9	68.2	23,9	100	27,2
H. Hellmann u. H. Zahn	Kontrollmessungen (verschiedene Meth.)	$3 \cdot 10^8$	0,7(2,2)	7,3(7,6)	—	—	—	—	—	—
B. Voigt	2. Drude	$7 \cdot 10^8$	0	0	—	—	—	—	—	—

teilweise auch aus der Temperaturabhängigkeit verstehen (vgl. Abschnitt 4); bei verschiedenen Meßergebnissen ist die Temperatur nicht mit angegeben.

Die von H. Sack aufgestellte Valenzregel wird von den Werten der vorliegenden Arbeit qualitativ befriedigt, d. h. es nimmt γ in der Richtung von ein-einwertigen nach ein-vierwertigen Stoffen zu.

b) Die Abhängigkeit der DK von der Konzentration bei organischen Säuren. Von organischen Säuren wurde die Reihe: Oxalsäure (COOH·COOH),

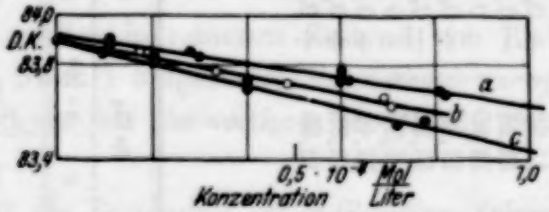


Fig. 4.
a) Oxalsäure, $\gamma = 37$, $t = 11{,}5^0$. *b*) Methylorange, $\gamma = 54$, $t = 12{,}0^0$.
c) Sulfanilsäure, $\gamma = 66$, $t = 12{,}3^0$.

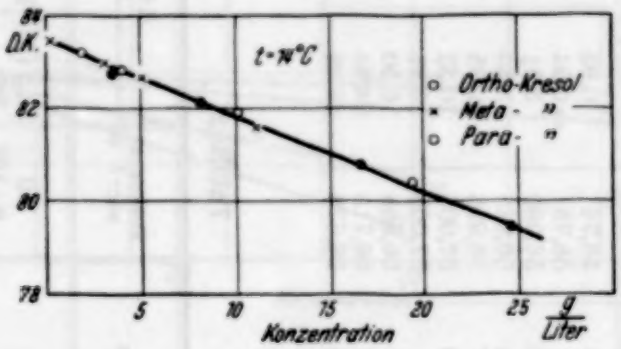


Fig. 5.

Malonsäure ($COOH \cdot CH_2 \cdot COOH$), Bernsteinsäure ($COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$) untersucht, um festzustellen, ob die kontinuierliche Änderung im chemischen Aufbau einen Einfluß auf die DK der Lösung zeigt.

Bei Oxalsäure (Fig. 4a) wurde γ zu 37 ermittelt. Die Meßpunkte für Malon- und Bernsteinsäure liegen so nahe bei der Kurve für Oxalsäure, daß es nicht möglich ist, eine bestimmte Reihenfolge der γ-Werte für die drei Stoffe anzugeben. Das Molekulargewicht hat demnach auf die Änderung der DK keinen oder jedenfalls einen viel geringeren Einfluß als die Wertigkeit.

Auch bei den schwach dissoziierenden Stoffen Methylorange und Sulfanilsäure (Fig. 4b und c) wurde im Gegensatz zu den Messungen von Blüh[1]) eine lineare Abnahme der DK festgestellt. Der von Blüh gefundene Anstieg der DK konnte nicht bestätigt werden, was im Hinblick auf den

[1]) O. Blüh, ZS. f. phys. Chem. **106**, 341, 1923; **111**, 251, 1924.

amphoteren Charakter dieser Moleküle von großem Interesse ist, sofern sie, wie Blüh vermutet, Zwitterionen bilden. Man muß allerdings hierzu bemerken, daß die Messungen von Blüh nach der zweiten Drudéschen Methode bei einer Wellenlänge von nur 80 cm ausgeführt wurden.

c) Die Abhängigkeit der DK von der Konzentration bei Nichtelektrolyten. Bei Lösungen von organischen Nichtelektrolyten ist meist eine Abnahme der DK mit zunehmender Konzentration beobachtet worden. Fig. 5 zeigt Messungen an Lösungen von Ortho-, Meta- und Parakresol; die verschiedene Anordnung der gleichen Atomgruppen innerhalb des Moleküls ergab keinen bemerkbaren Einfluß auf die Abnahme der DK.

Eine Zunahme der DK mit der Konzentration zeigt Harnstoff, und zwar bis zu dem Wert $\varepsilon = 100$. In Fig. 6 sind die Ergebnisse für Harnstoff $[CO(NH_2)]_2$ und Schwefelharnstoff $[CS(NH_2)_2]$ bei 1091 Kilohertz ($\lambda = 275$ m) und $t = 14^0$ C wiedergegeben. Die Kurve verläuft oberhalb der von Fürth[1]) und Kockel[2]) gemessenen Werte. Die im unteren Teil mit × bezeichneten Punkte beziehen sich auf Schwefelharnstoff; sie fallen vollkommen in die Harnstoffkurve hinein. Wegen der geringeren Löslichkeit dieses Stoffes läßt sich diese Kurve nicht weiter verfolgen. Auch hier beeinflußt demnach eine Änderung im chemischen Aufbau, der Ersatz des Sauerstoffatoms durch Schwefel, den Verlauf der DK nicht. Bei konzentrierten Harnstofflösungen erreicht die Leitfähigkeit die Größenordnung der Leitfähigkeit der untersuchten Elektrolyte, so daß eine Messung ohne Kompensation notwendig zu falschen Ergebnissen führt.

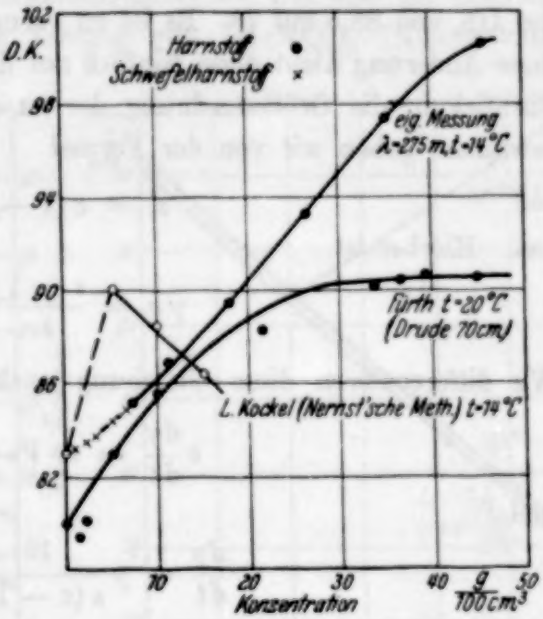


Fig. 6.

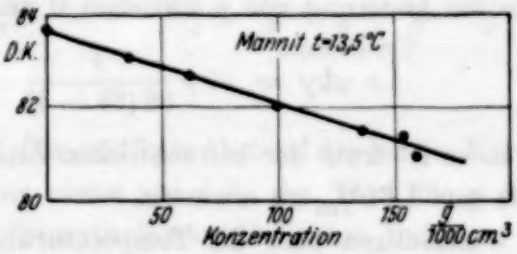


Fig. 7.

[1]) R. Fürth, Ann. d. Phys. **70**, 64, 1923.
[2]) L. Kockel, ebenda **77**, 417, 1925.

Nur geringe Kompensation erfordert die Messung der DK bei Mannit; Fig. 7 zeigt die Ergebnisse. Es ist auch hier eine lineare Abnahme festzustellen.

4. Die Abhängigkeit der DK von der Temperatur bei Wasser, Harnstoff- und Elektrolytlösungen.

Die DK von Wasser zeigt eine beträchtliche Temperaturabhängigkeit[1]). Eine Temperaturänderung von 0° auf 30° C entspricht einer Änderung der DK von 88,5 auf 78. Es ist zu vermuten, daß bei Elektrolytlösungen diese Änderung nicht ohne Einfluß auf die Größe γ sein wird. Um einen Einblick in die Größenordnung der zu erwartenden Änderung von γ zu gewinnen, gehen wir von der Formel

$$\varepsilon' = \varepsilon(1 - \gamma c)$$

aus. Hierbei ist

$$\gamma c = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} n V.$$

Wir differenzieren diese Gleichung nach der Temperatur und erhalten

$$c \frac{d\gamma}{dt} = n \cdot V \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$$

und

$$\frac{d\gamma}{dt} = \gamma \frac{1}{\varepsilon(\varepsilon - 1)} \frac{d\varepsilon}{dt}.$$

Da der Temperaturverlauf der DK für Wasser angenähert linear ist, folgt für die Änderung von γ zwischen 0 und 30° C

$$\Delta\gamma = 30\gamma \frac{1}{83(83-1)} \cdot \frac{10{,}5}{30} = \gamma \cdot 0{,}001\,54,$$

d. h. es ist trotz der beträchtlichen Änderung von ε für γ eine Änderung von nur $1{,}54\,^0/_{00}$ zu erwarten.

Messungen über die Temperaturabhängigkeit von Harnstofflösungen sind von L. Kockel[2]) ausgeführt worden. Über die Temperaturabhängigkeit von Elektrolytlösungen scheinen keine Messungen vorzuliegen.

Die Temperaturabhängigkeit wurde ermittelt, indem bei einer Füllung bestimmter Konzentration aus einem Thermostaten Wasser durch das den Kondensator umgebende Gefäß gepumpt wurde. Fig. 8 zeigt den Temperaturverlauf der DK (ausgezogen) und der Leitfähigkeit (punktiert,

[1]) Neuere Messungen: F. H. Drake, G. W. Pierce, M. T. Dow, Phys. Rev. **35**, 613, 1930: J. Wyman, ebenda **35**, 623, 1930.

[2]) L. Kockel, a. a. O.

ausgedrückt durch die Relativwerte $C_{\text{komp.}} - C_{\text{nicht komp.}}$[1]) für vier Harnstofflösungen verschiedener Konzentration (1: bei 28 g/100 cm³; 2: bei 21,4 g/100 cm³; 3: bei 14,1 g/100 cm³; 4: bei 4,2 g/100 cm³) zwischen 0 und 30° C. Die DK-Kurve für verschiedene Konzentrationen sind nicht ganz parallel: jede stärkere Konzentration zeigt eine etwas größere Neigung als die nachfolgende. Die Leitfähigkeit nimmt, wie zu erwarten, mit zunehmender Temperatur zu.

In Fig. 9 ist die Temperaturabhängigkeit der DK und der Leitfähigkeit für Wasser und für eine Lösung von $La(NO_3)_3$ (Konzentration

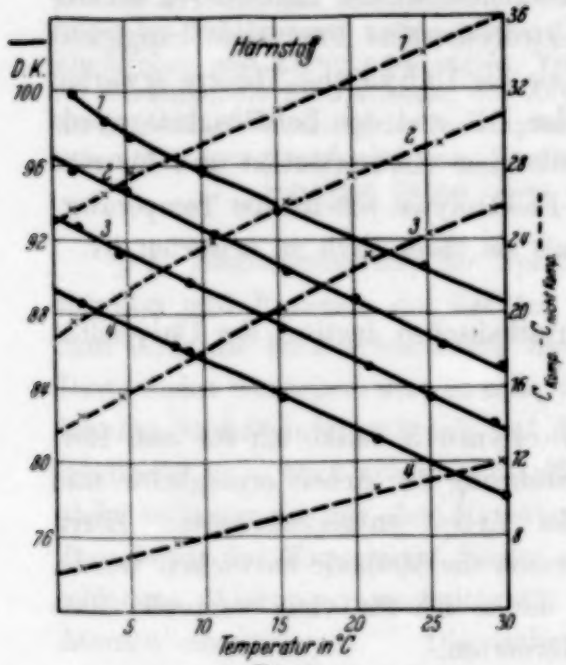


Fig. 8.

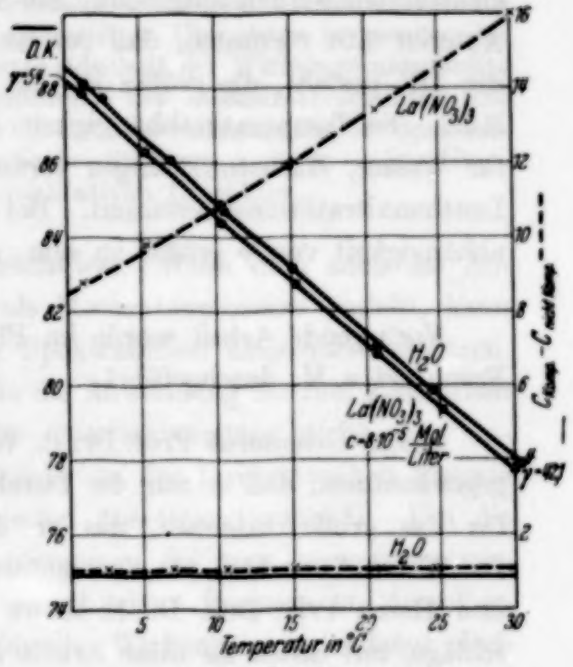


Fig. 9.

$8 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter) wiedergegeben. Der vertikale Abstand der beiden Kurven nimmt mit steigender Temperatur etwas ab, d. h. der Wert für γ sinkt von 54 bei 0° C auf 47 bei 30° C; theoretisch wäre für γ eine Änderung von nur 1,54‰ zu erwarten.

Da die Leitfähigkeit der Lösung mit zunehmender Temperatur zwischen 0 und 30° C etwa auf das Doppelte zunimmt und da außerdem der Konzentrationseffekt, entgegen der Theorie, bei niedrigerer Temperatur etwas größer zu werden scheint, so werden Messungen der Konzentrations-

[1]) Wegen der Leitfähigkeit des zum Meßkondensator parallel geschalteten Minoskondensators (vgl. die Methode) entspricht nicht die Differenz Null, sondern die Differenz 0,8 ($C_{\text{komp.}} - C_{\text{nicht komp.}}$) der Leitfähigkeit Null des Meßkondensators.

abhängigkeit der DK von Elektrolyten bei tieferer Temperatur mit größerer Genauigkeit durchzuführen sein als bei höherer.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, unter Luftabschluß reines Wasser zu destillieren, Lösungen herzustellen und in den Meßkondensator einzufüllen.

Ergebnisse über die Abhängigkeit der DK von der Konzentration bei Lösungen von Elektrolyten verschiedener Wertigkeit und bei einigen Nichtelektrolyten werden mitgeteilt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren läßt vermuten, daß bei Elektrolyten eine Frequenzabhängigkeit der DK besteht, die größer ist, als sie die Debyesche Theorie erwarten läßt. Die Temperaturabhängigkeit der DK und der Leitfähigkeit wurde für Wasser, Harnstofflösungen verschiedener Konzentration und für eine Lanthannitratlösung bestimmt. Bei Elektrolyten scheint die Temperaturabhängigkeit von γ größer zu sein, als sie theoretisch zu erwarten ist.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. durchgeführt.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Wachsmuth danke ich für sein Entgegenkommen, daß er mir die Durchführung der Arbeit ermöglichte und für das große Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte. Herrn Dr. W. Graffunder, mit dem zusammen die Methode entwickelt wurde, und Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Mauz danke ich für viele wertvolle Ratschläge, mit denen sie diese Arbeit förderten.

Frankfurt, Physikalisches Institut, im Mai 1931.

Über die Stoßverbreiterung der Spektrallinien und den Energieaustausch bei Zusammenstößen.

Von **A. Jabłoński** aus Warschau, zurzeit in Berlin[1]).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1931.)

Die Quantensprünge als momentane Prozesse betrachtend, wurden auf Grund der Franckschen Potentialkurven die Stoßverbreiterung, die Stöße erster und zweiter Art und die sensibilisierte Fluoreszenz untersucht. — Es wurden für folgendes Erklärungen vorgeschlagen: gegenseitige Übergänge ineinander der kinetischen und Anregungsenergien, Verschiedenheit der Wirkungsquerschnitte für verschiedene Stoßprozesse, die Asymmetrie der Intensitätsverteilung und die individuelle Wirkung der Zusatzgase bei der Stoßverbreiterung der Spektrallinien, die Anregungsfunktionen, Resonanz bei Stößen u. a. m.[2]). — Die Überlegungen haben einen qualitativen Charakter.

§ 1. Stoßverbreiterung der Spektrallinien. Wenn man auch die Absorption und Emission des Lichtes als Momentanprozesse ansieht, kann man doch die Stoßverbreiterung der Spektrallinien konsequent erklären. Dies scheint wünschenswert zu sein, da die Anwendung der rein klassischen Lorentz-Stoßdämpfungstheorie auf die Quantenvorgänge nicht ganz befriedigend ist. Auch scheinen die Ergebnisse der Lorentzschen Theorie nicht vollkommen mit den Experimenten übereinzustimmen[3]). Um die Theorie an das Experiment besser anzupassen, ist man gezwungen, verschiedene Wirkungsquerschnitte für verschiedene Prozesse an denselben Atomen anzunehmen. Die individuelle Wirkung verschiedener Beimischungen und die in den meisten Fällen beobachtete Asymmetrie der Spektrallinienform kann die Lorentztheorie nicht erklären.

---

[1]) Fellow der Rockefeller Foundation.

[2]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Seit der Niederschrift dieser Arbeit sind zwei Publikationen erschienen, deren Inhalt sich teilweise mit dem der meinigen berührt: von P. M. Morse und E. C. G. Stueckelberg (Ann. d. Phys. **9**, 579, 1931) wurde das Problem der strahlungslosen Stoßprozesse bei kleinen Geschwindigkeiten, das ich auf Grund der Darstellung durch Potentialkurven in qualitativer Weise behandle, mit Hilfe der Wellenmechanik streng gelöst. Ferner decken sich die von O. K. Rice (Phys. Rev. **37**, 1187, 1931) mitgeteilten Überlegungen in der Hauptsache mit dem in § 2 meiner hier vorliegenden Arbeit, über sensibilisierte Fluoreszenz, Gesagten.

[3]) Vgl. die theoretischen und experimentellen Kurven in der Arbeit von Minkowski (ZS. f. Phys. **55**, 16, 1929) und die Ergebnisse der Arbeiten von E. A. Neumann (ZS. f. Phys. **62**, 368, 1930) u. Kunze (Ann. d. Phys. **8**, 500, 1931).

Auf Grund der bekannten Franckschen Potentialkurven für die Wechselwirkungsenergie zweier Atome in einem Molekül in Abhängigkeit vom gegenseitigen Abstand r und zweier, ebenfalls von Franck stammender Prinzipien [sie lauten: im Augenblick des Elektronensprunges ändert sich 1. der gegenseitige Abstand der Atomkerne und 2. die Geschwindigkeit der Kerne nicht merklich (da der Elektronensprung ein quasi-momentaner Prozeß ist)] ergibt sich die Möglichkeit die Stoßverbreiterung, ohne Stoßdämpfung anzunehmen, zu erklären.

Die Franckschen Potentialkurven gelten doch auch (worauf Franck selbst hingewiesen hat) für zwei freie Atome. Wir nehmen an, daß auch die beiden Franckschen Prinzipien für den Fall der freien Atome ihre Kraft behalten sollen. Es soll noch das Energieerhaltungsprinzip auch für die Elementarakte streng gelten.

Was die Wechselwirkungsenergie betrifft, so kann sie für einen bestimmten Atomkernabstand r mehrere Werte haben: es gibt, im allgemeinen, für ein bestimmtes Atompaar mehrere Potentialkurven, unter denen man Anziehungs- und Abstoßungskurven unterscheiden kann. Z. B. gehören zu Wasserstoffatompaaren vier verschiedene Potentialkurven: zwei Anziehungs- und zwei Abstoßungskurven[1]). Aber auch die Abstoßungskurven zweier normaler Moleküle, wie es F. London[2]) zeigte, haben immer ein kleines, in ziemlich großem r gelegenes Minimum, das den van der Waalsschen Kräften entspricht. Für die Stoßverbreiterung sind gerade die ziemlich großen r maßgebend.

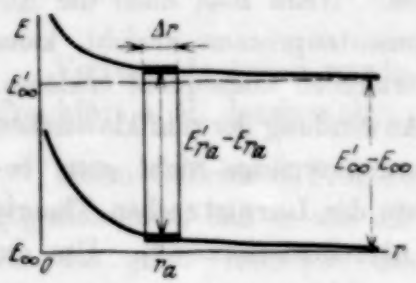


Fig. 1.

Denken wir uns ein ganz willkürliches Beispiel (das in der Natur gar nicht realisiert zu sein braucht): es gebe für ein bestimmtes Atompaar (es können auch Moleküle sein) nur eine Potentialkurve für den normalen Zustand der beiden Partner und nur eine für den Zustand, in dem einer der Partner angeregt ist.

Um etwas Bestimmtes vor Augen zu haben, denken wir uns die beiden Kurven als Abstoßungskurven (Fig. 1). (Die Kurvenform ist für das Folgende unwesentlich — es können ebensogut auch die beiden Kurven Anziehungskurven oder eine Anziehungs- und eine Abstoßungskurve sein; damit wird prinzipiell nichts geändert.)

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **51**, 150, 1928.
[2]) F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930.

Wäre der Abstand r_a des störenden Teilchens von dem beobachteten Atom eine scharf definierte Größe, so könnte das Atom (da die Geschwindigkeit, also auch die relative kinetische Energie und die Entfernung ungeändert bleiben soll) nur die Wellenlänge absorbieren, die den aus der Figur abgelesenen Energiedifferenzen der beiden Kurven für dasselbe r_a entspräche. Es könnte also nur das Quant $h\nu = E'_{r_a} - E_{r_a}$ absorbiert werden. Schreibt man aber dem r_a gewisse Unschärfe Δr zu, so ist man gezwungen anzunehmen, daß die Lichtquanten, die das Atom im betrachteten Falle zu absorbieren vermag, nicht streng monochromatisch sind, sondern in gewissen Grenzen, die in der Figur durch gestrichelte Rechtecke gegeben sind, variieren können. Das hätte aber zur Folge, daß sogar in extremsten Fällen, in denen die Differenz $E'_r - E_r$ eine monotone Funktion der r wäre, nicht stets nur größere, bzw. nur kleinere, sondern immer sowohl größere als auch kleinere Quanten als $E'_\infty - E_\infty$ ($E'_\infty - E_\infty$ = Anregungsenergie des vollkommen ungestörten Atoms) bei Störungen (Zusammenstößen) absorbiert werden könnten. Die Linie ist also nie ausgesprochen nur nach einer Seite verbreitert.

Da nach dem Absorptionsakt dem System die obere Potentialkurve entspricht, so wird die relative kinetische Energie nach dem Auseinanderfliegen der „Stoßpartner" eine andere, als es ohne die Absorption gewesen wäre. Zwei Fälle sind möglich: entweder ist ein Teil der kinetischen Energie in die Anregungsenergie verwandelt, oder es kann das System an relativer kinetischer Energie auf Kosten der Anregungsenergie gewinnen[1]). Dies hängt, wenn man von der r-Unschärfe absieht, nur von dem relativen Verlauf der beiden Potentialkurven ab.

Ganz analog kann man die Verbreiterung der Emissionslinien erklären. Die Rollen der beiden Kurven sind aber jetzt vertauscht.

Im folgenden werden wir von der Unschärfe der r absehen, obgleich es uns nicht entgeht, daß die r-Unschärfe eine wesentliche Rolle (besonders bei kleinen Verbreiterungen) spielt. Dies sei uns erlaubt, da die ganzen Überlegungen nur qualitativ sind.

Die Intensitätsverteilung (und die Linienbreite) wird durch den Verlauf der Potentialkurven und die Wahrscheinlichkeit verschiedener r bestimmt. Bei Berechnung der Wahrscheinlichkeiten muß man die variable relative Geschwindigkeit beim Vorbeifliegen der Stoßpartner berücksichtigen.

---

[1]) Die Vermutung über das Zusammenwirken der kinetischen Energie der stoßenden Teilchen und des Lichtquants ist zuerst von Oldenberg (ZS. f. Phys. **47**, 184; **51**, 605, 1928) und später auch von Minkowski (ZS. f. Phys. **55**, 16, 1929) ausgesprochen worden.

[Die Wahrscheinlichkeit des bestimmten Abstandes r für eine hervorgehobene Art von Stößen (die durch Geschwindigkeiten und Konfiguration bestimmt ist) ist der momentanen Komponente der Geschwindigkeit längs der Zentrenachse umgekehrt proportional.] Für die Berechnung dieser Komponente ist die Kenntnis der Potentialkurve notwendig. Dann gestattet die kinetische Gastheorie den Intensitätsverlauf innerhalb einer Spektrallinie (wenigstens im Prinzip) zu berechnen.

Dabei müssen aber *alle* zu den beiden Anregungsstufen gehörenden Potentialkurven und entsprechende Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Kurven berücksichtigt werden.

Falls einige der Potentialkurven Minima haben, können in der kontinuierlich verbreiteten Linie (im Falle starker Verbreiterung) Fluktuationen der Intensität vorkommen, die mit nichtmonotonem Verlauf der r-Wahrscheinlichkeiten verbunden wären; die Fluktuationen brauchen also nicht notwendig mit den richtigen Oszillationen verbunden zu sein [für eine Kurve mit einem Minimum kann man zwei Fluktuationen erwarten[1])].

Im Falle, wo auch Oszillationen vorkommen, bekommt man eine Bandenfolge, die zuerst in Quecksilber-Edelgasmischungen von Oldenberg[2]) beobachtet und gedeutet wurden. Es gibt eigentlich keine scharfe Grenze zwischen genannten Quecksilber-Edelgasbanden und der gewöhnlichen Stoßverbreiterung.

Der hier skizzierte Mechanismus der Linienverbreiterung gibt also im allgemeinen eine asymmetrische, von der Potentialkurvenform abhängige Intensitätsverteilung (besonders für große Störungen). Für nicht zu große Fremdgas- oder Eigendrucke fällt die Intensität mit dem Abstand von der Linienmitte sehr rasch ab, da die Wahrscheinlichkeit einer kleinen Störung viel größer ist als die einer großen. (Nähme man an, daß die Molekularkräfte keinen Einfluß auf die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins eines störenden Moleküls im Abstand r haben, so wäre die r-Wahrscheinlichkeit wie r^2 gewachsen.) Die Wahrscheinlichkeit irgendwelcher Störung ist selbstverständlich bei gegebener Temperatur dem Fremdgasdruck direkt proportional, bis zu einer gewissen Grenze, die der Größenordnung nach gegeben ist dadurch, daß die mittleren Abstände der störenden Moleküle den Durchmesser der Wirkungssphären nahezu gleich werden. Dann kommen auch die Dreierstöße usw. in Betracht. Die Zahl der kleinen Störungen vermindert sich zugunsten der großen. Die

[1]) Vgl. auch J. G. Winans, Phys. Rev. **37**, 897, 1931.
[2]) l. c.

Intensität wächst an den Rändern und fällt in der Linienmitte. Dies kann eine Verschiebung der Spektrallinie verursachen.

Wenn keine richtigen Oszillationen ins Spiel kommen, so ist die Intensitätsverteilung in der Emission unabhängig von der Intensitätsverteilung des eingestrahlten Lichtes; die „Stoßdauer" (d. h. die Dauer eines Stoßes) ist ja viel kleiner als die Verweilzeit; die Konfiguration bei der Emission ist von der Konfiguration bei der Absorption unabhängig (es gibt hier keine „Wahrscheinlichkeitsnachwirkung"). Die Unabhängigkeit der Linienform der Hg-Resonanzlinie von der erregenden Wellenlänge ist von Orthmann und Pringsheim[1]) experimentell nachgewiesen worden.

Da für den Fall der sehr großen Störungen die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung für angeregte Atome nicht mehr bestehen bleibt, so kann man in diesem Falle eine Abweichung von der völligen Unabhängigkeit erwarten.

Da die Franckschen Kurven für verschiedene Erregungszustände verschieden sind und somit auch die Wahrscheinlichkeit bestimmter r-Werte für verschiedene Anregungszustände, so kann im allgemeinen die Linienform in der Emission von der in der Absorption abweichen, besonders für große Störungen.

Neben der Dichte der störenden Atome spielt auch die Temperatur eine bedeutende Rolle: da die kinetische Energie der störenden Moleküle größer wird, so können die Moleküle eine größere Potentialdifferenz überwinden, also näher ans absorbierende bzw. emittierende Atom kommen. Andererseits wird auch die Stoßzahl größer, dagegen die Stoßdauer kleiner. Die verbreitende Wirkung der Temperaturerhöhung hat Orthmann[2]) für die Quecksilberresonanzlinie nachgewiesen.

Es soll hier bemerkt werden, daß der Einfluß des Eigendruckes ein anderer sein muß als der des Fremdgases. Erstens sind für gleichartige Moleküle die Kohäsionskräfte größer als für verschiedenartige[3]), und zweitens ist die Druckabhängigkeit eine andere als für Fremdgase. Damit kann man vielleicht den besonders großen verbreiternden „Wirkungsquerschnitt" der Eigenmoleküle erklären.

Die hier durchgeführten Überlegungen sind allgemein: die Art der Wechselwirkung spielt keine besondere Rolle (es können sowohl Austausch- als auch Coulombsche Dipol-, Quadrupol- usw. Kräfte sein; allerdings

---

[1]) P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **46**, 160, 1928.
[2]) W. Orthmann, Ann. d. Phys. **78**, 601, 1925.
[3]) F. London, l. c.

muß hier die Existenz eines Wechselwirkungspotentials vorausgesetzt werden). Von der Art der Wechselwirkung hängt aber der Verlauf der Potentialkurven ab.

§ 2. Über den Energieaustausch bei Zusammenstößen. Auf Grund der Franckschen Potentialkurven kann ein wenig näher, als es bis jetzt geschah, in den Mechanismus des Energieaustausches bei den Zusammenstößen eingegangen werden.

Die Kurven (Fig. 2) sollen den Verlauf der gegenseitigen potentiellen Energie irgendeines „störenden" Teilchens (es kann ein Atom, Molekül, Elektron, Proton, α-Teilchen usw. sein) auf ein bestimmtes Atom zeigen; die Kurve I soll einem und die Kurve II einem anderen (höheren) Anregungszustand entsprechen. Die beiden Kurven sind hier ganz willkürlich als reine Abstoßungskurven gezeichnet. Dies hat aber keinerlei prinzipielle Bedeutung.

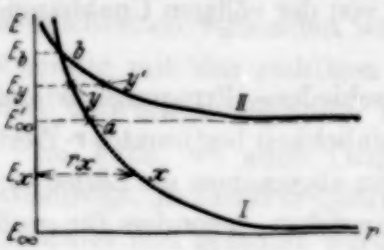


Fig. 2.

Ist die relative kinetische Energie kleiner als die Anregungsenergie des ungestörten Atoms ($E'_\infty - E_\infty$), so ist die Anregungswahrscheinlichkeit gleich Null. Ist sie z. B. gleich $E_x - E_\infty$, so kann der Abstand der Stoßpartner nicht einen kleineren Wert als r_x erreichen. Im Punkte x ist die gesamte kinetische in die potentielle Energie $E_x - E_\infty$ übergegangen; nach Auseinanderfliegen der Teilchen geht die potentielle Energie vollkommen in die kinetische über. Es ist hier der Fall eines elastischen Stoßes.

Ist aber die relative kinetische Energie größer (oder gleich) der Anregungsenergie des Atoms:

$$E_{\text{kin}} \geqslant E'_\infty - E_\infty ,$$

so kann der Stoß einen Quantensprung hervorrufen. Es gibt aber keine Resonanz zwischen der kinetischen Energie und der Anregungsenergie. Vielmehr ist bekanntlich das Maximum der Anregungsfunktion (für Elektronenstöße) mehr oder weniger nach größeren Energien von der Anregungsenergie verschoben. Wie kann man das erklären? Wie in § 1 nehmen wir an, daß die kinetische Energie nicht *unmittelbar* in die Anregungsenergie übergehen kann. Es muß also die potentielle Energie im Moment des Quantensprunges unverändert bleiben (wir nehmen an, daß keine Energie, wie z. B. Strahlungsenergie, von außen zugeführt wird — wir betrachten reine Stoßerregung). Rein klassisch genommen könnte dieses nur im Schnittpunkt der beiden Kurven b (wenn solcher überhaupt existiert)

stattfinden[1]), wo die potentielle Energie für beide Anregungszustände die gleiche ist. Das System könnte dann durch eine Art von innerer Resonanz von einem Anregungszustand in einen anderen von gleicher Energie übergehen, ohne daß *plötzlich* der gegenseitige Abstand der Teilchen geändert zu sein braucht. In diesem extremen Falle wäre die Anregungsfunktion für alle Werte, die kleiner als $E_b - E_\infty$ sind, gleich Null, um bei $E_{\text{kin}} = E_b - E_\infty$ plötzlich anzusteigen. Dieses ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall. Sobald die Energie die Anregungsenergie überschreitet, kann das Atom, obgleich vielleicht mit geringer Wahrscheinlichkeit, erregt werden. Es soll sich das stoßende Teilchen z. B. im Abstand r_y (Fig. 2) vom Atom befinden (Punkt y der Kurve I). Im Augenblick des Anregungsvorgangs soll das Teilchen plötzlich in den Punkt y' (Kurve II) übergehen und dabei eine gewisse Potentialschwelle von der Höhe $E_b - E_y$ und der Breite $r_{y'} - r_y$ überwinden. Dies ist vom klassischen Standpunkt aus unmöglich. Nach der Wellenmechanik aber ist die Wahrscheinlichkeit dafür von Null verschieden (sobald die Höhe und die Breite der Energieschwelle nicht unendlich groß ist, was hier jedoch sicher der Fall ist). Zur Orientierung sei als Beispiel die Durchlässigkeit einer rechteckigen Potentialschwelle[2]) angegeben, und zwar eine nur für hohe und breite Schwellen gültige Näherungsformel (sie ist viel durchsichtiger als die strenge). Die Formel lautet:

$$G \approx e^{-\frac{4\pi d}{h}\sqrt{2m(U_0 - E)}}.$$

G ist die Durchlässigkeit, d die Breite und U die Höhe der Potentialschwelle, m und E Masse und Energie des Teilchens. Obgleich aus vielen Gründen diese Formel für unseren Fall *nicht streng gelten kann*, können wir aus ihr schließen, daß die Wahrscheinlichkeit der Überbrückung einer (*hohen und breiten*!) Potentialschwelle desto größer wird, je kleiner ($U_0 - E$)[3]) ist, und schnell wächst, wenn sich d verringert. Wären also die Potentialkurven für ein bestimmtes Paar (z. B. Atom + Elektron) gegeben und wären die Durchlässigkeiten für eine entsprechende Potentialschwellenform zu berechnen, so wäre, wenn man noch annähme, die Übergangswahrscheinlichkeit im Atom sei von äußeren Störungen unbeeinflußt, dadurch die „Anregungsfunktion" genau gegeben. Experimentell wurden bis jetzt

[1]) Vgl. Überlegungen über die Prädissoziation von G. Herzberg, ZS. f. Phys. **61**, 604, 1930.

[2]) M. v. Laue, ZS. f. Phys. **52**, 726, 1928; F. G. Houtermans, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. 9, S. 133. (Die Formel ist dem Artikel von Houtermans entnommen.)

[3]) Diese Größe bleibt während der ganzen Stoßdauer konstant.

nur die Elektronenstoßanregungsfunktionen untersucht[1]). Auch hier es es leicht zu erklären, auf welche Weise die kinetische in die Anregungsenergie (oder umgekehrt) übergeht. Es sei z. B. $E_{kin} \geqslant E_y - E_\infty$ (Fig. 2); „springt" das System von Punkt y nach y', so wird die kinetische Energie nach dem Auseinanderfliegen der Teilchen $E'_{kin} = E_{kin} - (E'_\infty - E_\infty)$, also vermindert um den Betrag der Anregungsenergie.

Ganz analog sind die Stöße zweiter Art zu erklären. Es soll sich dem angeregten Atom ein Teilchen nähern [in diesem Falle ist die Wechselwirkungsenergie vor dem Quantensprung durch die Kurve II (Fig. 2) gegeben]. In irgendwelchem Abstand der Teilchen kann das System von Kurve II in Kurve I (z. B. von Punkt y' zu y) übergehen mit desto größerer Wahrscheinlichkeit, je näher die Punkte der gleichen Energie auf beiden Kurven liegen. Nach dem Auseinanderfliegen der Teilchen ist, wie aus den Kurven zu sehen ist, die relative kinetische Energie um den Betrag der Anregungsenergie vermehrt. Im Falle der Stöße zweiter Art fällt die Einschränkung der mindestens notwendigen kinetischen Energie weg. Auch der Wirkungsradius scheint nicht prinzipiell, sondern nur durch das Sinken der Wahrscheinlichkeit (Durchlässigkeit der Potentialschwelle) begrenzt zu sein. Falls mehrere Potentialkurven da sind, ist der Übergang zu den näher liegenden wahrscheinlicher als zu den weiter liegenden — die Übergänge, bei denen weniger Energie in die kinetische Energie übergeht, sind (meistens) die wahrscheinlichsten (bekannte Tatsache). Als Beispiel können wir die Hg-Atome wählen. Bekanntlich ist da der Übergang $2\,^3P_1 - 2\,^3P_0$ viel leichter als der $-\,2\,^3P_1 - 2\,^1S_0$ strahlungslos durch Stöße zu erzeugen (die Potentialkurven, die den Zuständen $2\,^3P_1$ und $2\,^3P_0$ entsprechen, liegen enger beisammen als mit der $2\,^1S_0$-Kurve).

Bei geringeren kinetischen Energien sind nur die Übergänge $2\,^3P_1 \to 2\,^3P_0$ zu beobachten: in höheren Temperaturen existieren auch die Übergänge $2\,^3P_0 \to 2\,^3P_1$ und $2\,^3P_1 \to 2\,^3P_2$.

Etwas komplizierter sind die Vorgänge bei der sensibilisierten Fluoreszenz. Es sollen sich zwei Atome (bzw. Moleküle) A und B stoßen, und zwar soll vor dem Stoß A angeregt sein. (A' und B' sollen angeregte Atome bezeichnen.) Wir haben also A' und B, die nach dem Stoß in A und B' übergehen sollen:

$$A' + B \to A + B'.$$

---

[1]) Vgl. z. B. zuletzt erschienene Arbeiten von W. Schaffernicht, ZS. f. Phys. **62**, 106, 1930; W. Hanle, ZS. f. Phys. **65**, 512, 1930; K. Larché, ebenda **67**. 440, 1931.

Über den eigentlichen Mechanismus des Übergangs der Anregungsenergie aus einem Atom in das andere können diese ziemlich groben Überlegungen nichts aussagen. Man kann aber vermuten, daß auch hier die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs im wesentlichen, wie oben, von der Wahrscheinlichkeit der Überbrückung einer Potentialschwelle abhängt.

Die Fig. 3 soll entsprechende Potentialkurven bezeichnen: die Kurve $A' + B$ soll die Potentialkurve für das angeregte Atom A und das normale B, die Kurve $A + B'$ dieselbe für A und B' und die Kurve $A + B$ für normale A und B bezeichnen. Für $r \to \infty$ gehen die Energien in Anregungsenergien $E_{A'}$ und $E_{B'}$ der ungestörten Atome A bzw. B über. Es ist hier leicht zu sehen, daß zum Übergang:

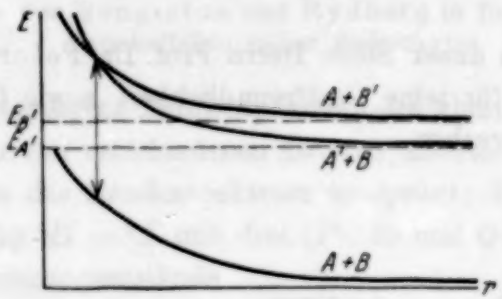


Fig. 3.

$A' + B \to A + B'$ ein Mindestbetrag der relativen kinetischen Energie von der Größe im Betrage $E_{B'} - E_{A'}$ notwendig ist. Auch der Mechanismus des Übergangs der kinetischen Energie in Anregungsenergie und umgekehrt ist aus diesen Kurven klar zu sehen (ganz analog wie oben für Stöße erster und zweiter Art).

Die Übergangswahrscheinlichkeit $A' + B \to A + B'$ und $A + B' \to A' + B$ wird desto größer, je näher die Punkte der gleichen Energie auf beiden Kurven liegen. Es ist vielleicht sehr wichtig, daß im Schnittpunkt der Kurven $A + B'$ und $A' + B$ die Frequenzen, die beide Atome absorbieren bzw. emittieren können, einander gleich sind[1]). Man kann vermuten, daß hier besonders leicht der Anregungsenergieaustausch zwischen den Atomen vorkommt. Der Wirkungsquerschnitt eines gewissen Energieaustausches ist desto größer, je näher die Potentialkurven liegen (dies kann man als Resonanz bei Stößen deuten). Besonders großen Querschnitt für die Energieübertragung hat man im Falle identischer Atome: $A' + A \to A + A'$; die Potentialkurven sind dann identisch und es ist keine

[1]) Es ist also der Fall der scharfen Resonanz.

Potentialschwelle zu überwinden. Damit könnte man vielleicht besonders große depolarisierende Wirkung des Eigendruckes der Dämpfe auf die Resonanzstrahlung erklären. Ganz ähnlich der sensibilisierten Fluoreszenz ist die Überführung in benachbarte Quantenzustände (eventuell Auslöschung der Fluoreszenz) durch Zusatzgas, das angenähert gleiche Energieniveaudifferenzen besitzt. So kann man z. B. vermuten, daß die besonders starke Wirkung des Stickstoffs auf die erregten Hg-Atome, die auf Überführung der Atome aus $2\,^3P_1$ in $2\,^3P_0$ beruht, dadurch zu erklären ist, daß die entsprechenden Potentialkurven (auch in großen Entfernungen) sehr nahe voneinander verlaufen, was besonders große Wirkungsquerschnitte zur Folge hat. Es ist aber zu bemerken, daß hier die Verhältnisse, da die Stickstoffmoleküle zweiatomig sind, eigentlich etwas komplizierter sind.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Peter Pringsheim den herzlichsten Dank für seine Gastfreundlichkeit sowie für viele anregende Diskussionen aussprechen.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem).

Über das Absorptionsspektrum des Aluminiumhydrids.

Von **L. Farkas** in Berlin-Dahlem.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1931.)

Es wurde das Absorptionsspektrum des Aluminiumhydrids bei verschiedenen Wasserstoffdrucken untersucht und die Ursachen der Linienverbreiterung in Absorption und die von Bengsston und Rydberg in Emission beobachteten Druckeffekte näher diskutiert.

Das im Violett gelegene Bandenspektrum des Aluminiumhydrids wurde in letzteren Jahren von verschiedenen Autoren untersucht. Eriksson und Hulthén[1]) haben das Bandenspektrum analysiert: Es entspricht einem Elektronenübergang $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ mit drei (P-, R- und Q-) Zweigen. Es sind nur wenige Schwingungszustände bekannt, die drei stärksten sind im Termschema der Fig. 1 eingezeichnet.

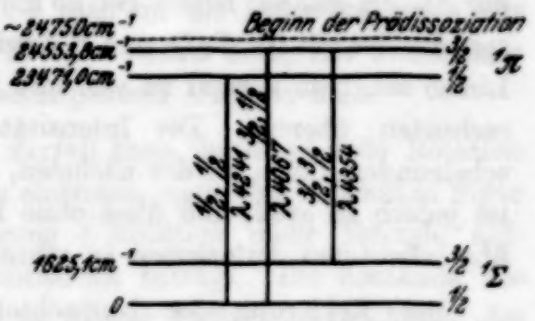


Fig. 1.

Der untere $^1\Sigma$-Zustand ist der Grundzustand des AlH-Moleküls und hat eine Dissoziationswärme von rund 3 Volt (Dissoziationsprodukte im Normalzustand), so daß aus Al-Dampf und Wasserstoff bei hoher Temperatur das Hydrid im Gleichgewicht entsteht. Hulthén und Zumstein[2]) haben das Bandenspektrum in Absorption erhalten, indem sie über Al bei etwa 1700° C Wasserstoff geleitet haben.

Besonderes Interesse bieten eine Reihe von Linienverbreiterungen und Intensitätsanomalien, die von E. Bengsston und R. Rydberg[3]) näher untersucht wurden. Als Lichtquelle diente ein Al-Bogen in Wasserstoffatmosphäre. Ihre Ergebnisse sind die folgenden:

---

[1]) G. Eriksson u. E. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925; siehe auch W. Moerikofer, Dissertation Basel 1924.

[2]) E. Hulthén u. R. V. Zumstein, Phys. Rev. **28**, 13, 1926.

[3]) E. Bengsston u. R. Rydberg, ZS. f. Phys. **59**, 540, 1930.

In der $^3/_2, {}^1/_2$-Bande λ 4067 und in der $^3/_2, {}^3/_2$-Bande λ 4354 (H_2-Druck 760 mm) erscheinen bei ihrer Auflösung (5 Å/mm) die Rotationslinien, die vom höheren Rotationszustand als $K' = 11$ ausgehen (also die Linien P (12), Q (11), R (10), usw. mit steigender Rotationsquantenzahl breiter und breiter. In der $^1/_2, {}^1/_2$-Bande λ 4261 ist diese Verbreiterung nicht so deutlich, es tritt erst bei den Linien Q (22), Q (23) usw. auf und die letzte P-Linie P (22) ist noch nicht merklich verbreitert[1]). Für die Verbreiterung muß der Anfangszustand der Emission verantwortlich gemacht werden. Sehr deutlich sieht man dies an dem unterschiedlichen Verhalten der Linien P (12), P (13) usw. und Q (11), Q (12) usw. in der $^3/_2, {}^1/_2$-Bande, gegenüber den Linien der $^1/_2, {}^1/_2$-Bande. Während die ersteren, wie erwähnt, verbreitert erscheinen, sind die Linien der $^1/_2, {}^1/_2$-Bande bei dieser Laufzahl noch normal.

Beim verminderten H_2-Druck im Lichtbogen zeigen eine weitere Anzahl von Linien anomale Intensitäten. Bei schrittweiser Erniedrigung des Druckes verschwinden nämlich die letzten Linien an den Enden der P-, R- und Q-Zweige. So endet z. B. der P-Zweig der $^1/_2, {}^1/_2$-Bande bei 8 mm Druck schon mit P (18) statt mit P (22) bei Atmosphärendruck und in der $^3/_2, {}^3/_2$-Bande fehlen bei 45 mm die Linien P (9) bis P (15). Entsprechendes gilt für die Q- und R-Zweige. Die Intensitäten der vorhandenen Linien scheinen normal zu sein und stimmen gut mit den theoretisch berechneten überein. Der Intensitätssprung von der letzten normal erscheinenden Linie, zu der nächsten, bei höherem Druck hervortretenden, ist jedoch so groß, daß diese ohne Erhöhung des Druckes erst bei stark überbelichteten Aufnahmen zu sehen sind.

Zur Erklärung der beobachteten Verbreiterung und Intensitätsanomalie muß angenommen werden, daß die oberen Zustände des AlH-Moleküls von einer gewissen Energie an instabil werden. Wird nämlich die normale Lebensdauer des Anregungszustandes (10^{-8} sec) durch einen nicht zur Ausstrahlung führenden Prozeß verkürzt, so zieht dies eine der Lebensdauer umgekehrt proportionale Unschärfe des Niveaus mit sich.

Als Ursache der Verkürzung der Lebensdauer kommen zwei Arten voneinander nicht wesentlich verschiedenen spontanen Dissoziationen des Moleküls in Frage. Die eine Art von spontanem Zerfall kommt dadurch zustande, daß die diskreten Energieniveaus eines Anregungszustandes an einer bestimmten Stelle in das kontinuierliche Spektrum eines anderen

[1]) Siehe Fig. 6d bei E. Bengsston u. R. Rydberg.

Elektronenzustandes eintauchen und dadurch das Molekül die Möglichkeit erhält, strahlungslos in das kontinuierliche Niveau gleicher Energie überzugehen, d. h. zu dissoziieren.

Von der Häufigkeit dieser strahlungslosen Dissoziationen (sogenannte Prädissoziationen) hängt die Verbreiterung des diskreten Zustandes ab und es kann vorkommen, daß die Rotationsniveaus infolge von Prädissoziation eine derart große Verschmierung erleiden, daß die Feinstruktur der Bande völlig verschwindet. Bei mehratomigen Molekülen ist dies öfter der Fall und derartige Prozesse wurden von Kronig[1]) und Bonhoeffer und L. Farkas[2]) zur Deutung der Prädissoziationsspektren herangezogen. Bei zweiatomigen Molekülen wurde von Kronig angegeben, unter welchen Umständen Prädissoziationsübergänge aus einem diskreten Spektrum in ein kontinuierliches Spektrum eintreten können. Es kommt auf die Erhaltung gewisser Symmetrien der bezüglichen Eigenfunktionen und Erhaltung des Gesamtdrehimpulses an. Eine weitere Einschränkung erfahren die energetisch möglichen Prädissoziationsübergänge dadurch, daß auch für sie das Franck-Condonsche Prinzip der möglichst geringen Kernabstandsänderung maßgebend ist[3]). Von G. Herzberg[4]) wurden die Forderungen näher diskutiert, die man an die Potentialkurven des diskreten und des kontinuierlichen Niveaus stellen muß, mit denen man die Beobachtungen an diffusen Molekülspektren erklären kann.

Die zweite Art von spontanem Zerfall kann durch schnelle Rotation des Moleküls in gewissen Fällen dann eintreten, wenn das Molekül in Form von Elektronenanregung + Schwingung + Rotation mehr Energie aufgenommen hat, als seine Dissoziationswärme beträgt. Die Zustände, die einer Dissoziation entsprechen, sind in diesem Falle von der Mulde der diskreten Zustände durch einen Berg getrennt und das Molekül hat die Fähigkeit, mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit den Potentialberg zu durchdringen und im äußeren kontinuierlichen Energiebereich dissoziiert zu erscheinen. Bekanntlich ist der radioaktive Zerfall ein derartiger Prozeß. Auch in diesem Falle wird der betreffende Zustand verbreitert und man kennt Spektren, wo die Verschmierung der Linien auf einem derartigen Prozeß beruht[5]).

---

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928; **62**, 300, 1930.
[2]) K. F. Bonhoeffer u. L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. **134**, 337, 1928.
[3]) J. Franck u. H. Sponer, Göttinger Nachr. 1928, S. 241.
[4]) G. Herzberg, ZS. f. Phys. **61**, 604, 1930.
[5]) O. Oldenberg, ebenda **56**, 563, 1929; R. de L. Kronig, ebenda **62**, 300, 1930.

Beim Aluminiumhydrid scheint der erste Fall vorzuliegen[1]), die anomale Breite der oben erwähnten Linien ist durch eine Prädissoziation verursacht. Stenvinkel[2]) gibt als Beginn der Prädissoziation 24710 bis 24770 cm^{-1} an, diese Energie entspricht etwa der Dissoziationswärme des normalen AlH-Moleküls. Die Verhältnisse sind aber beim AlH in Anbetracht der besprochenen Druckeffekte in der Tat komplizierter. Obwohl von Stenvinkel[3]) eine Erklärung auch für diesen Druckeffekt gegeben wurde — wir kommen noch auf sie zu sprechen — wo man mit einer spontanen Dissoziation des AlH auskommt, so war es doch von Interesse, das Verhalten des Spektrums in bezug auf den Druck auch in Absorption zu studieren.

In Absorption hat man den Vorteil, die Wirkung einer Temperatur und Druckänderung klar übersehen zu können, während die Anregungsprozesse in einem Bogen bei verschiedenen Drucken unter Umständen sehr verwickelt sich ändern können.

Die für die Absorption maßgebende Anzahl von AlH-Molekülen ist bei einer bestimmten Temperatur und H_2-Druck durch die Nernstsche Gleichgewichtsformel gegeben:

$$\log \frac{p_{Al}^2 p_{H_2}}{p_{AlH}^2} = -\frac{Q}{4{,}573\,T} + \frac{(2C'_{Al} + C'_{H_2} - 2C'_{AlH})}{1{,}985} \log T$$

$$+ \frac{1}{4{,}573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (2C''_{Al} + C''_{H_2} - 2C''_{AlH})\, dT + 2i_{Al} + i_{H_2} - 2i_{AlH}.$$

Hierbei bedeutet: p_{Al} den Sättigungsdruck von Al bei der Temperatur T, p_{H_2} und p_{AlH} die Partialdrucke von H_2 und AlH, C'_{Al}, C'_{H_2} und C'_{AlH} die temperaturunabhängigen und C''_{Al}, C''_{H_2}, C''_{AlH} den temperaturabhängigen Anteil der spezifischen Wärme bei konstantem Druck, i_{Al}, i_{H_2} und i_{AlH} die chemischen Konstanten und schließlich Q die Wärmetönung der Bildungsreaktion des Aluminiumhydrids:

$$2\,Al + H_2 = 2\,AlH + Q,$$

---

[1]) Prinzipiell könnte auch Zerfall durch Rotation stattfinden, im folgenden ist jedoch die Art des spontanen Zerfalls nicht wesentlich (vgl. auch J. Franck u. H. Sponer, Gött. Nachr. 1928, S. 241; D. S. Villars u. E. U. Condon, Phys. Rev. **35**, 1028, 1930).

[2]) G. Stenvinkel, ZS. f. Phys. **62**, 201, 1930.

[3]) l. c.

Q kann man mit etwa 40000 ansetzen, da die Dissoziation Al H = Al + H mit 70000 ziemlich sicher ist[1]). Die weiteren Größen haben folgende Werte:

$$C'_{Al} = 5, \quad C''_{Al} = 0, \quad i_{Al} = +1{,}84\ ^{2}),$$

$$C'_{H_2} = 6{,}9, \quad C''_{H_2} = \varphi\left(\frac{6080}{T}\right), \quad i_{H_2} = -3{,}36,$$

$$C'_{AlH} = 7, \quad C''_{AlH} = \varphi\left(\frac{2300}{T}\right), \quad i_{AlH} = -0{,}89.$$

Der allein zur Berechnung der Konzentration des Al H noch notwendige Aluminiumdampfdruck wurde bei 1203° C (±) 5° bestimmt und mit der theoretischen Dampfdruckformel für den uns interessierenden Temperaturbereich 1400 bis 1500° C, wo die Absorptionsaufnahmen gemacht wurden, extrapoliert.

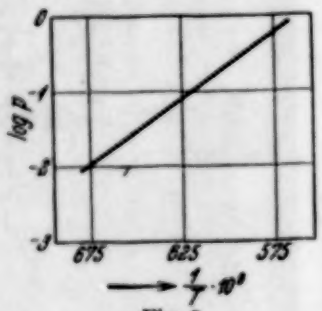


Fig. 2.

Es wurde nach der Methode von Egerton[3]) gearbeitet; das Al befand sich in einem Hartporzellantiegel mit gut schließendem Deckel und dampfte durch eine Öffnung von 4,2 mm² ins Vakuum. Es ergab sich als Mittelwert ein Dampfdruck von $1 \cdot 10^{-2}$ mm Hg bei 1476° abs. (± 5°). Setzt man diesen Wert in die theoretische Dampfdruckformel:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4{,}573} + 2{,}5 \log T - \frac{1}{4{,}573}\,\psi_{cond} + 1{,}34$$

ein, so erhält man, wenn man ψ_{cond} mit einer Debyefunktion und $\Theta = 390$ berechnet, für die Neigung λ_0 der Dampfdruckkurve 80000 cal.

In der Fig. 2 ist $\log p$ des Aluminiums gegen $1/T$ aufgetragen, man erhält für 1400° C 0,23 mm und bei 1500° C 0,89 mm als Dampfdruck des Aluminiums (Fig. 2).

---

[1]) Die linear extrapolierte Konvergenzstelle beträgt 24610 cm^{-1}. Aus der Prädissoziationsgrenze kann man die Dissoziationswärme nur dann genau bestimmen, wenn die Potentialkurven des oberen und des kontinuierlichen Zustandes eine bestimmte günstige gegenseitige Lage haben [siehe näheres G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 189, 1930 und L. A. Turner, ZS. f. Phys. **68**, 178, 1931], sonst ist sie nur als eine obere Grenze zu betrachten. Nimmt man an, daß beim AlH der „günstige" Fall vorliegt — das schroffe Abreißen der Serien bei niedrigem Druck spricht dafür —, so erhält man als Dissoziationswärme 24750 cm^{-1}. In Anbetracht dessen, daß diese beiden Werte so gut übereinstimmen, ist es sehr wahrscheinlich, daß der tatsächliche Wert der Dissoziationswärme nahe bei 70000 cal liegt.

[2]) Bei hoher Temperatur.

[3]) A. C. Egerton, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 469, 1923.

Mit diesen Werten des Sättigungsdrucks ergibt die Nernstsche Formel folgende Gleichgewichtsdrucke an AlH:

	Bei 1400° C	Bei 1500° C
15	0,019	0,05 mm
100	0,05	0,13 „
760	0,135	0,35 „

Bei der Berechnung ist angenommen, daß das AlH flüchtiger ist als das Al, was sicher zutreffen wird. Die angegebenen Partialdrucke von

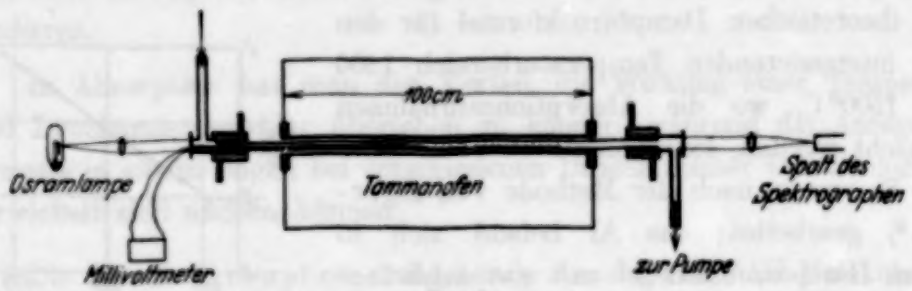


Fig. 3.

AlH sind natürlich mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, die im wesentlichen von der ungenauen Kenntnis der Dissoziationswärme des AlH herrührt. Ein kleiner Fehler dieser Größe ruft eine erhebliche Ungenauigkeit im AlH-Druck hervor.

Die Versuchsanordnung zu Absorptionsaufnahmen war im Prinzip sehr einfach und ist in der Fig. 3 schematisch dargestellt. Als Ofen diente ein Tammannscher Kohlekurzschlußofen von 1 m Länge und 30 mm lichter Weite. Es lieferte auf seinem mittleren, 70 bis 75 cm langen Teil eine ziemlich gleichmäßige Temperatur. Der Ofen wurde mit einer Starkstrommaschine gespeist und benötigte bei 1500° C etwa 300 Amp. bei 40 Volt Klemmspannung. Im Kohlerohr befand sich das 140 cm lange Absorptionsrohr aus Hartporzellan [1]) von 20 mm lichter Weite, das an beiden Enden wassergekühlte Gas Zu- und Ableitungen und Fenster zur Durchsicht trug. Das Hartporzellanrohr konnte bis 1500° C erhitzt werden, und war bei dieser Temperatur auch noch vakuumdicht. Im Absorptionsrohr befanden sich auf der ganzen Länge verteilt fünf bis acht Schiffchen mit Al und ein dünnes Pyrometerschutzrohr für ein Pt — Pt/Rh-Thermoelement, so daß die Temperatur während des Versuchs kontrolliert werden konnte.

[1]) Aus „K"-Masse der Staatl. Porzellan Manufaktur oder aus Haldenwangerscher „Phytagoras"-Masse.

Die Zuleitung und der Druck des Wasserstoffs konnte durch zwei Ventile geregelt werden. Die Versuche wurden stets in strömendem H_2 ausgeführt (Strömungsgeschwindigkeit $\sim$ 5 Liter/Stunde, von 1 Atm. und Zimmertemperatur), wobei der Wasserstoff auf das sorgfältigste von Spuren von O_2 befreit wurde. In Anwesenheit von O_2 bedeckt sich nämlich das Al mit einer Oxydschicht und die Verdampfung wird dadurch sehr gehindert. Als Lichtquelle diente eine Osram-Kinolampe (600 Watt), deren Licht das Absorptionsrohr parallel durchleuchtete und mit einem Kondensor auf den Spalt des Spektrographen abgebildet wurde. Die meisten Aufnahmen wurden mit einem Zeissschen 3-Prismen-Glasspektrographen gemacht (Brennweite der Kollimatorlinse 30 cm und Brennweite der Kameralinse 150 cm), bei einer Spaltbreite von 0,015 mm, wobei eine Belichtungszeit von 4 Minuten nötig war.

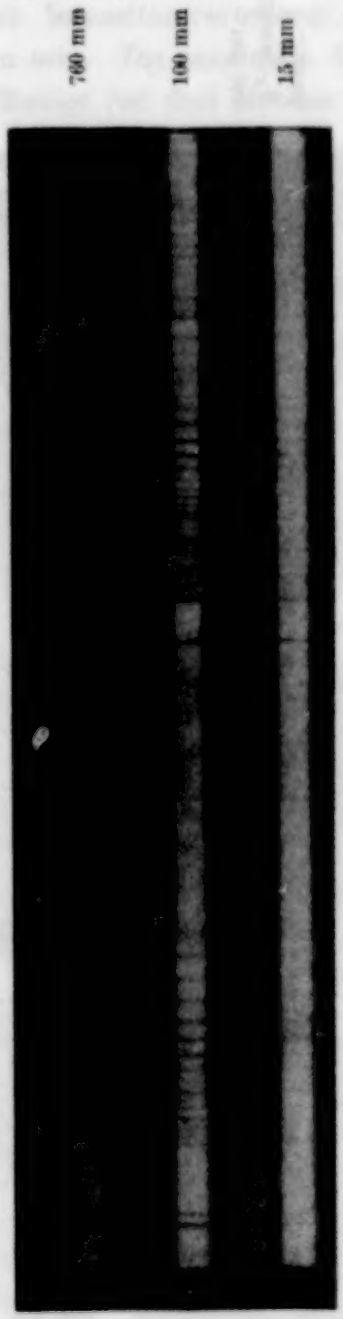


Fig. 4. Absorption von AlH bei 1500° C.

Die Absorptionsaufnahmen wurden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit einem Zeissschen Registrierphotometer photometriert. Das Übersetzungsverhältnis war 3 : 1, die Spaltbreite des Photometers 0,02 mm.

In den Fig. 4 bis 6 sind einige charakteristische Photogramme abgebildet. Zu nächst sieht man, daß alle Linien der Banden, die man in Emission bei 760 mm H_2-Druck beobachtet, in Absorption, auch beim verminderten Druck zum Vorschein kommen. Eine in unserer Dispersion deutlich beobachtbare Verbreiterung zeigen die Linien P_{11} bis P_{17} und Q bis Q_{14} der $^3/_2, {}^1/_2$-Bande, ferner $P_{12} - P_{14}$ der $^3/_2, {}^3/_2$-Bande und $Q_{23} - Q_{25}$ der $^1/_2, {}^1/_2$-Bande. Dieselben Linien erscheinen auch in Emission in den Aufnahmen von E. Bengsston und R. Rydberg bei 760 mm H_2-Druck verbreitert und der Unterschied ist nur der, daß in Absorption

die Verbreiterung und das relative Intensitätsverhältnis der erwähnten Linien druckunabhängig zu sein scheint, während sie in Emission bei Ver-

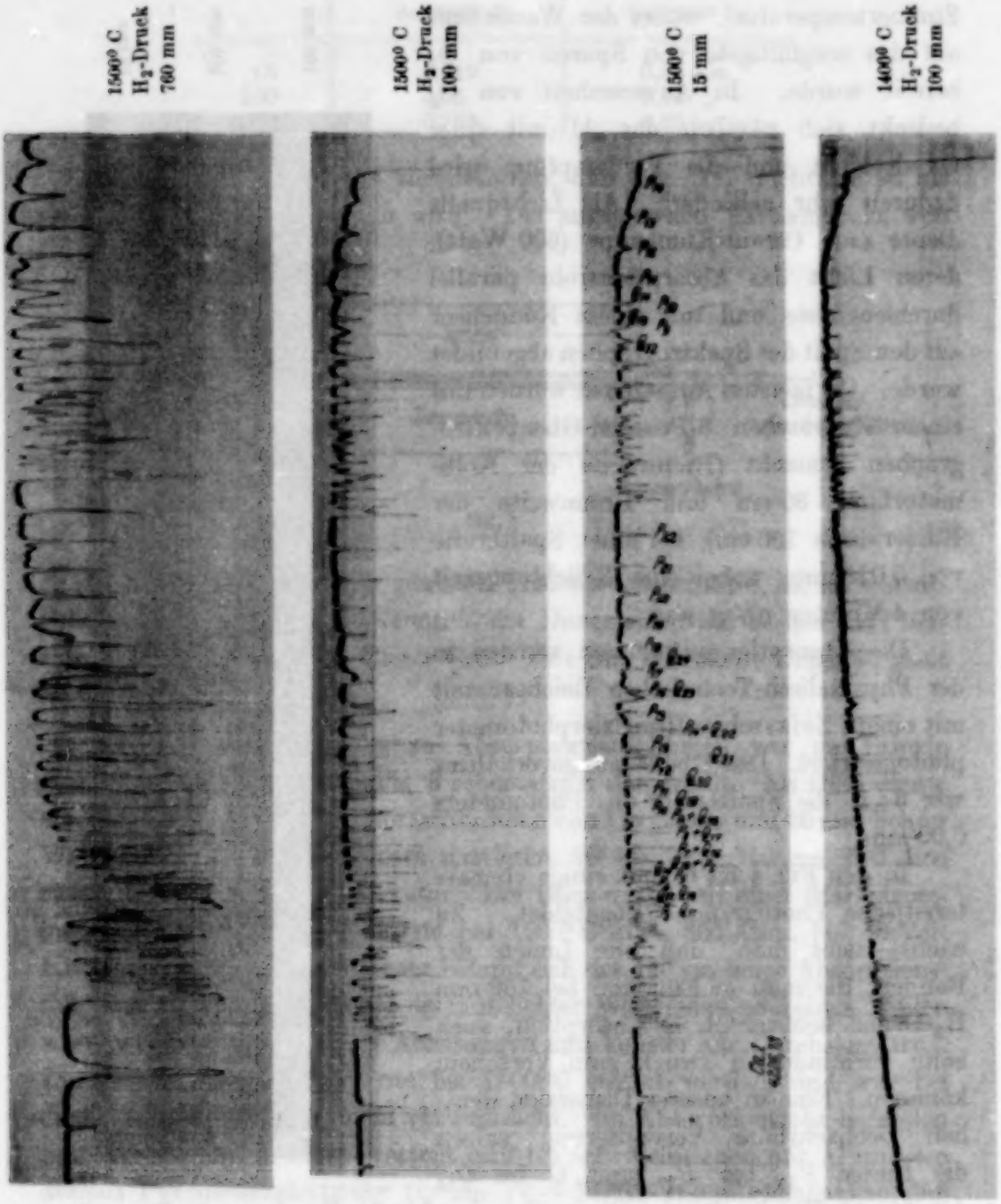


Fig. 5.

minderung des Druckes völlig verschwinden und die Serie schroff abreißen. Eine Anzahl von Linien zeigt dagegen in Absorption anomale Intensitäten.

Besonders deutlich sieht man dies an P_{20} bis $P(22)$ und $Q(19)$ bis $Q(21)$[1]) der $^1/_2, {}^1/_2$-Bande, die statt in ihrer Intensität abzufallen, ansteigen. Auch sonst scheint der Schwerpunkt der Intensität der einzelnen Zweige in allen drei Banden gegenüber der theoretischen Intensitätsverteilung zu größeren Rotationsquantenzahlen verschoben zu sein. Die maximale Absorption liegt bei 1500° C theoretisch für alle Zweige der drei Banden in

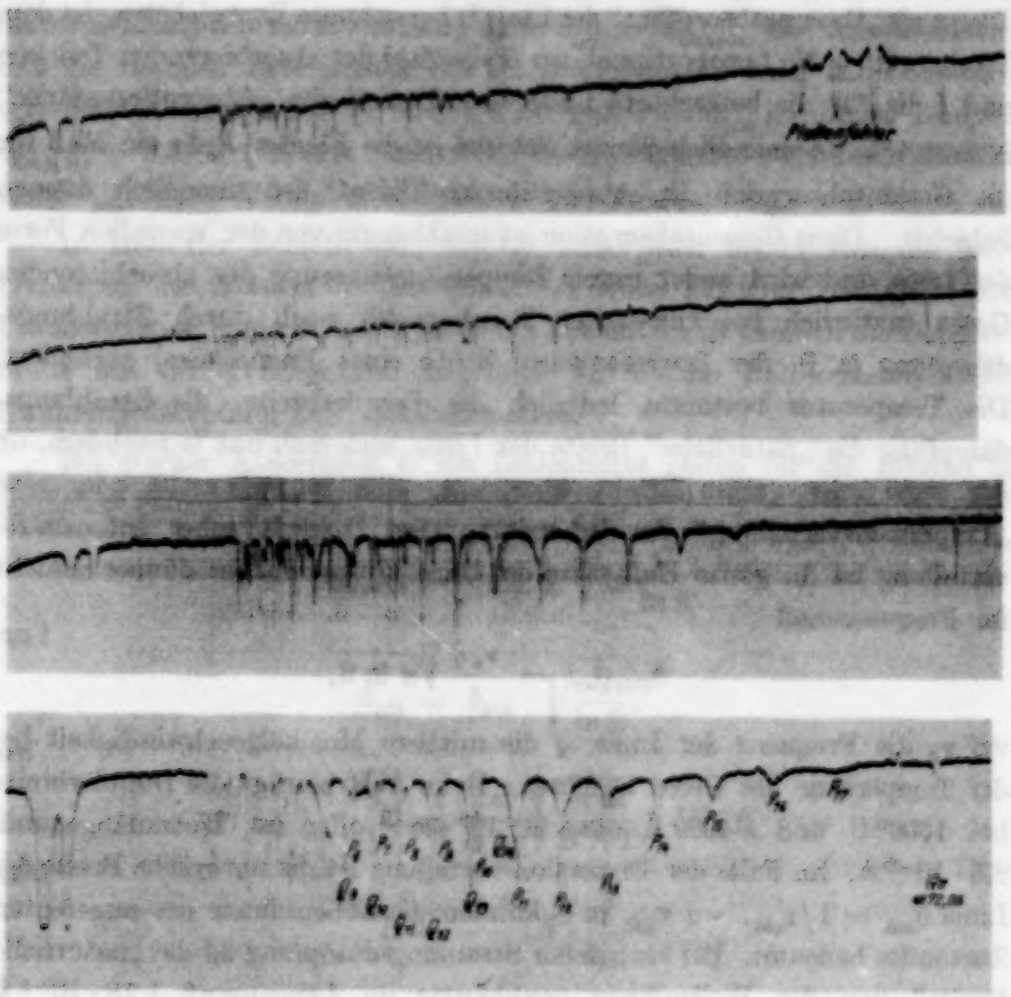


Fig. 6. $^3/_2, {}^1/_2$-Bande.

der Gegend der Laufzahlen $K'' = 9$ bis 10, während die Aufnahmen der $^3/_2, {}^1/_2$- und $^3/_2, {}^3/_2$-Bande eine maximale Intensität $K'' = 12$ und die $^1/_2 \cdot {}^1/_2$-Bande bei $K'' = 20$ zeigen.

Inwieweit nun diese Beobachtungen in Absorption und die Befunde in Emission mit einer spontanen Dissoziation des AlH im oberen Zustand

[1]) Gut zu sehen bei der Aufnahme 1500° und 100 mm H_2-Druck.

zu erklären sind, soll im folgenden näher diskutiert werden. Hierbei muß man berücksichtigen, daß die Prädissoziation auf die Intensität und Breite einer Absorptionslinie eine verschiedene Wirkung ausübt als auf die der Emissionslinien.

Zwei Absorptionslinien sind in unendlich dünner Schicht dann gleich intensiv, wenn von beiden aus einem kontinuierlichen Spektrum, das die ganze Linie überdeckt, der gleiche Energiebetrag heraus absorbiert wird. Dieser als „Gesamtabsorption" der Linie[1]) bezeichnete Energiebetrag ist dem Produkt $\mathfrak{A} \sim N \cdot f$ proportional, wo N die Zahl der absorbierenden Teilchen und f die für die betrachtete Linie charakteristische „Absorptionsstärke" bedeutet[2]). In unendlich dünner Schicht ist die Fläche $\int k_\nu d\nu$ ein Maß für die Gesamtabsorption (k_ν Absorptionskoeffizient der unendlich dünnen Schicht). Diese Gesamtabsorption ist unabhängig von der speziellen Form der Linie und wird weder durch Temperaturänderung des absorbierenden Gases (natürlich bei konstanter Teilchenzahl) noch durch Strahlungsdämpfung (z. B. der Lorentzschen Stöße eines Fremdgases) verändert. Die Temperatur bestimmt lediglich die Dopplerbreite, die Strahlungsdämpfung die „natürliche" Breite der Linie, und man hat je nachdem, ob der erste oder zweite Effekt überwiegt, eine Dopplersche oder eine „Dispersionsverteilung" der Intensität. Bei Dopplerscher Intensitätsverteilung ist die ganze Halbweite der Linie in unendlicher dünner Schicht im Frequenzmaß

$$\delta_{\text{Doppler}} = \frac{\nu_0 \bar{q}}{c} \sqrt{\pi \ln 2},$$

wo ν_0 die Frequenz der Linie, $\bar{q}$ die mittlere Molekülgeschwindigkeit bei der Temperatur des Gases bedeutet. Beim AlH beträgt die Dopplerbreite bei 1500° C und λ 4300 Å etwa $4 \cdot 10^9\,\text{sec}^{-1}$ oder im Wellenlängenmaß $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Å. Im Falle der Dispersionsverteilung ist die natürliche Breite der Linie $\delta_{\text{nat}} = 1/\tau_{\text{nat}}$, wo τ_{nat} in Sekunden die Lebensdauer des angeregten Zustandes bedeutet. Bei klassischer Strahlungsdämpfung ist die „natürliche Breite" von der Wellenlänge unabhängig im Längenmaß $1{,}18 \cdot 10^{-4}$ Å und entspricht für λ 4300 Å einer Lebensdauer des Anregungszustandes von $8{,}3 \cdot 10^{-9}$ sec.

---

[1]) R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913.

[2]) Allgemein gilt

$$\mathfrak{A} \sim N_i f_{ik} \left(1 - \frac{N_k g_k}{N_i g_i}\right)$$

für den Übergang $i \to k$ (wo die Klammergröße der negativen Absorption Rechnung trägt); siehe R. Ladenburg u. S. Levy, ZS. f. Phys. **65**, 189, 1930.

Eine durch eine spontane Dissoziation im oberen Zustand bedingte Verkürzung der Lebensdauer verbreitert die Absorptionslinie in der Weise, daß $\delta_{\text{prä}} = 1/\tau_{\text{prä}}$ wird. Die Prädissoziation des Moleküls wirkt also, wie eine erhöhte Strahlungsdämpfung, die Gesamtabsorption wird (in unendlich dünner Schicht) nicht verändert [1]).

An der Breite der Absorptionslinie wird in einem ideal auflösenden Apparat die Prädissoziation bei schwacher Absorption (geringe Teilchenzahl, dünne Schicht) nur dann sichtbar, wenn $\delta_{\text{prä}} > \delta_{\text{Doppler}}$ ist. Angenommen, daß die normale Lebensdauer des oberen Zustandes auch bei Molekülen von der Größenordnung 10^{-8} sec ist, so übertrifft $\delta_{\text{prä}}$ im obigen Beispiel $\delta_{\text{Doppler}} = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Å erst dann, wenn die Häufigkeit der Prädissoziationen etwa $\delta_{\text{prä}}/\delta_{\text{nat}} \sim 250$ mal größer ist als die Ausstrahlung.

In endlicher Schicht und starker Absorption macht sich die Verbreiterung der Absorptionslinie schon bei etwas kleinerer Häufigkeit der Prädissoziation bemerkbar. In endlicher Schicht steigt nämlich die Dopplerbreite mit der Teilchenzahl langsamer an als die Halbwertsbreite der Strahlungsdämpfung bzw. Prädissoziation.

Bei starker Absorption in der Linienmitte gelten für die Breiten in endlicher Schicht [2])

$$\delta'_{\text{Doppler}} = \delta_{\text{Doppler}} \sqrt{\ln \frac{C}{\ln 2}}$$

und

$$\delta'_{\text{prä}} = \delta_{\text{prä}} \cdot \sqrt{\frac{B}{\ln 2}},$$

wo

$$C = \frac{2\varepsilon^2}{m\nu_0} \sqrt{\frac{\pi M}{8RT}} \cdot lN \cdot f$$

und

$$B = \frac{2\varepsilon^2}{mc} lN \cdot \frac{f}{\delta_{\text{prä}}}.$$

In unserem Beispiel des AlH ist bei 1500° C λ 4300 Å $l = 70$, $p = 0{,}35$ mm für eine bestimmte Rotationslinie (als Konzentration im unteren Zustand $\sim p_{\text{AlH}}/50$ angenommen).

$$C = 1{,}6 \cdot 10^4 f,$$

$$B = 4{,}2 \cdot 10^{13} \cdot f/\delta_{\text{prä}}.$$

---

[1]) Siehe auch O. K. Rice, Phys. Rev. **33**, 748, 1929; **35**, 1538, 1930.
[2]) F. Reiche, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 3, 1913.

Über die f-Werte der Rotationslinien ist experimentell noch nichts bekannt; aber man wird sie für eine Rotationslinie etwa 10^{-3} setzen dürfen. Nach dem Thomas-Kuhnschen[1]) Summensatz ist nämlich für den Grundzustand $\sum_k f_{ik} \sim 1$ und die Absorption einer einzelnen Rotationslinie beträgt größenordnungsgemäß den 10^{-3}. Teil der Gesamtabsorption des Bandenspektrums. Mit diesen Werten ergibt sich

$$\delta'_{\text{Doppler}} = 1{,}75\,\delta_{\text{Doppler}},$$

$$\delta'_{\text{prä}} = \sqrt{\delta''_{\text{prä}}}\,2{,}5 \cdot 10^5,$$

oder für die Häufigkeit der Prädissoziationen gegenüber der Ausstrahlung bei der $\delta'_{\text{prä}} > \delta'_{\text{Doppler}}$ wird $H = 50$.

Falls der f-Wert einer Linie größer ist als 10^{-3}, so kann die Prädissoziationsverbreiterung bei noch geringerer Häufigkeit eine, in endlicher Schicht die Dopplerbreite übertreffende, Verbreiterung verursachen. Bei geringer Teilchenzahl dagegen nähert sich das Verhältnis $\delta'_{\text{prä}}/\delta'_{\text{Doppler}}$ dem Verhältnis $\delta_{\text{prä}}/\delta_{\text{Doppler}}$.

Die Gesamtabsorption zweier in unendlich dünner Schicht gleich intensiver, aber verschieden breiter Linien steigt in endlicher Schicht bei der breiten Linie stärker an, als bei der schmalen. Dies liegt im wesentlichen daran, daß die schmale Linie schneller in ihrer Mitte die 100%ige Absorption erreicht als die breite. Bei starker Absorption verhalten sich die Gesamtabsorptionen wie

$$\frac{\mathfrak{A}_{\text{schmal}}}{\mathfrak{A}_{\text{breit}}} \sim \sqrt{\frac{\delta_{\text{schmal}}}{\delta_{\text{breit}}}}.$$

Im obigen Beispiel des AlH hat man, solange B oder C größer als 1 sind, in der Linienmitte 100%ige Absorption. In einem ideal auflösenden Apparat kann man aus dem Verlauf der Absorption außerhalb der 100%igen Absorption dasjenige Flächenstück ermitteln, das von der Linie der 100%igen Absorption von der vollständigen Fläche abgeschnitten wird und so die wahre Intensität zweier verschieden breiter Linien bestimmen.

In einem normalen Prismenspektrograph reicht die Auflösung nicht aus, um den Verlauf der Absorption innerhalb der Linie richtig wiederzugeben. Durch die endliche Spaltbreite und mangelnde Auflösung erreicht einerseits die Absorption auch in der Linienmitte nicht 100%,

---

[1]) W. Thomas, Naturwissensch. **13**, 627, 1925; W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925.

andererseits erscheint außerhalb der Linie eine stärkere Absorption. Breite mal maximale Höhe der Linie ist auch in diesem Falle ein Maß für die Gesamtabsorption, aber die Breite ist durch den Spalt bedingt und hat für alle diejenigen Linien den gleichen Betrag, bei denen sie die Dopplerbreite in endlicher Schicht oder die Halbweite mäßig prädissoziierender Linien übertrifft[1]). Da die Verschmierung durch den Spektrographen das Verhältnis der Gesamtabsorptionen zweier Linien nicht ändert, kann es vorkommen, daß eine mäßig verbreiterte Linie infolge ihrer vergrößerten Gesamtabsorption zwar nicht breiter, aber in ihrer Mitte intensiver erscheint als eine in Wahrheit schmale Linie. Dieser Effekt kann in einer Folge von Rotationslinien, die eine mit K steigende, die Dopplerbreite überschreitende Verbreiterung aufweisen, dazu führen, daß ihre Intensitäten (Ordinate der maximalen Absorption in der Linienmitte) auch dann noch ansteigen, wenn theoretisch, bei Berücksichtigung der Boltzmannschen Verteilung und richtigem f-Werte[2]) ihre Gesamtabsorption in unendlich dünner Schicht abnehmen. Wenn die Breite der Linien schließlich größer wird als die Spaltbreite und infolge ihrer großen Breite nirgends 100%ig absorbiert, dann erscheint sie verbreitert und annähernd richtig in ihrer Form.

Gerade dieses Verhalten zeigen unsere Spektrogramme der Aluminiumhydridabsorption. Der anomale Intensitätsanstieg von $P(20)$ bis $P(22)$ und $Q(19)$ bis $Q(21)$ in der $^1/_2, ^1/_2$-Bande besonders bei hohen Temperaturen, wo infolge der hohen AlH-Konzentration die Linien in ihrer Mitte 100%ig absorbieren, ist ein indirektes Zeichen dafür, daß diese Linien verbreitert sind. Ihre wahre Breite tritt wegen der mangelnden Auflösung nicht zutage, aber man kann die Lebensdauer des oberen Zustandes in der $^1/_2, ^1/_2$-Bande für $K'' = 19$ zu etwa 10^{-9} sec angeben, denn bei dieser Laufzahl übertrifft die Halbbreite der Prädissoziation die Dopplerbreite. Auch der verschobene Schwerpunkt der Intensität in den Zweigen läßt sich auf eine eigentliche Verbreiterung der betreffenden Linien zurückführen.

Die obige Erklärung des auffallenden anomalen Intensitätsanstiegs scheint in der Tat die plausibelste zu sein. Daß die „Absorptionsstärken" f der betreffenden Linien durch einen besonderen Umstand wirklich ver-

---

[1]) So ist z. B. im benutzten Zeissschen Spektrograph die durch den Spalt bedingte Breite auf der Platte 0,4 Å also etwa achtmal größer als die Dopplerbreite in endlicher Schicht.

[2]) In Absorption ist beim Übergang $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ $f_{K''}$ im Q-Zweig $2K'' + 1$, im P-Zweig $K'' + 1$ und im R-Zweig $K'' - 1$ proportional.

größert sind und die ansteigende Absorption nicht auf einer Verbreiterung beruht, kann man sich schwer vorstellen. Die anomalen Linien haben ohnehin als Linien der stärksten AlH-Absorptionsbande den größten f-Wert — alle anderen Übergänge zu höheren Schwingungsquanten sind schwächer. Eine gegenseitige Störung zweier Übergänge kann wohl eine schwache Linie verstärken auf Kosten einer stärkeren; aber es ist unwahrscheinlich, daß die stärksten Linien infolge einer Störung noch weiter in ihrer Intensität vergrößert werden. Der anomale Anstieg der Intensität infolge von Verbreiterung ist von der Spaltbreite unabhängig, bis bei sehr großem Spalt die Linien alle verschwommen werden. Vom Apparat ist es dann unabhängig, wenn die Auflösung nicht ausreicht, die geringe Verbreiterung anzuzeigen. Aufnahmen mit veränderter Spaltbreite und mit einem Fuessschen Glasspektrographen (15 Å Dispersion pro Millimeter) zeigten denselben Intensitätsanstieg an den Linien $P(20)$ bis $P(22)$ und $Q(19)$ bis $Q(21)$ als die Photogramme der Fig. 5 und 6. Bei niedrigen Temperaturen, also geringerer Teilchenzahl, ist der anomale Intensitätsanstieg nicht so ausgesprochen, denn die Linien erreichen nicht die 100%ige Absorption und ihre Gesamtabsorption ist gegenüber den schmalen Linien noch nicht vergrößert.

Mit steigendem K wird die Halbwertsbreite der Linien immer größer und die Linien an den Enden der Zweige erreichen mehr als 1 Å Breite, d. h. die Lebensdauer des oberen Zustandes wird auf 10^{-11} sec verringert. Die Breite steigt sehr schnell mit wachsendem K an und ist anscheinend nicht im Einklang mit der von Kronig abgeleiteten Formel, die eine mit K^2 proportional ansteigende Verbreiterung fordert. Der Anstieg der Verbreiterung mit K soll noch näher untersucht werden.

Die Verbreiterung ist bei gleicher Energie für die Rotationslinien des $^3/_2$quantigen Schwingungszustandes größer als für den $^1/_2$quantigen. Diese verschiedene Häufigkeit der Prädissoziation läßt sich mit Hilfe des Franck-Condonschen Prinzips erklären. Die Prädissoziation aus dem Zustand $v' = {}^3/_2$ in das kontinuierliche Spektrum ist mit einer kleineren Änderung des Kernabstandes verbunden als wenn derselbe Prozeß aus $v' = {}^1/_2$ erfolgt und ist demnach häufiger. Die Prädissoziation des $^1\Pi$-Zustandes erfolgt nach Kronig[1]) in einen anderen nicht beobachteten $^1\Pi^*$-Zustand. Von diesem nimmt Kronig an, daß er dieselbe Konvergenzstelle hat wie $^1\Sigma$, während der Anfangszustand der violetten AlH-Banden vielleicht einer

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **62**, 300, 1930.

Dissoziation in $1\,^2S_1 H + 3\,^2P$ Al oder $3\,^2D_1$ Al entspricht. Energetisch macht es keinen Unterschied, ob als Prädissoziationsgrenze $^1\Sigma$ oder der hypothetische $^1\Pi^*$-Zustand fungiert; aber man muß das letztere annehmen, denn nur dann können alle drei Zweige bei derselben Energie abreißen.

Während also die Verhältnisse in Absorption mit einer bei etwa 24750 cm^{-1} beginnenden und mit wachsendem K' schnell häufiger eintretenden Prädissoziation richtig wiedergegeben werden, sind die Verhältnisse in Emission verwickelter. Bei niedrigem Gasdruck der Lichtquelle werden nur die normalen Linien ausgestrahlt und die Linien, die ihren oberen Zustand im Prädissoziationsgebiet haben, kommen deshalb nicht zum Vorschein, weil die Zahl der ausstrahlenden Moleküle infolge des häufigen Zerfalls sehr gering ist. Die Gesamtintensität der Emissionslinien wird nämlich im Verhältnis $\dfrac{1}{1+\dfrac{\tau_{nor}}{\tau_{prä}}}$ geschwächt, während ihre Breite und Intensität in der Linienmitte bei vollständiger Auflösung genau so verändert wird, wie in Absorption. Das schroffe Abreißen der Serien ist daher verständlich, denn eine Verkürzung der normalen Lebensdauer z. B. auf den 20. Teil, die in Absorption eine vom Dopplereffekt noch völlig überdeckte Verbreiterung hervorruft, schwächt schon die Linie in Emission derart, daß sie bei normaler Belichtung völlig verschwinden müssen.

Dieses Verhalten zeigen die Prädissoziationsspektren der mehratomigen Moleküle (z. B. NH_3), die man im allgemeinen nur in Absorption kennt, während das zugehörige Emissionsspektrum normalerweise nicht beobachtet wird. Sehr schön sieht man dies an den diffusen Absorptionsbanden des S_2-Moleküls, die, zwischen scharfen Banden desselben Bandensystems eingelagert, im Emissionsspektrum einer Entladung im H_2S eine Lücke hervorrufen[1]).

In diesem und im Falle des AlH bei niedrigem Gasdruck erfolgt die Erregung im wesentlichen durch Elektronenstoß und die prädissoziierenden Niveaus sind infolge der dauernden Dissoziation sehr wenig besetzt. Erfolgt aber die Emission im Temperaturgleichgewicht, so müssen auch die verbreiterten Linien und diffusen Spektren genau so zum Vorschein kommen, wie die normalen, wenn auch verwaschen, so doch in einer der Boltzmannschen Verteilung entsprechenden Intensität. Für die Temperaturstrahlung gilt nämlich das Kirchhoffsche Gesetz

$$\frac{\mathfrak{E}_\nu}{\mathfrak{A}_\nu} = K(\nu, T)$$

[1]) H. H. van Iddekinge, Nature **125**, 858, 1930.

[wo $K(\nu, T)$ eine universelle Funktion von ν und T ist] und da $\mathfrak{A}_\nu$ für eine prädissoziierende und eine normale Linie bezogen auf gleiches N und gleichen f-Wert denselben Wert hat, so muß auch in Emission ebenfalls auf gleiche Bedingungen bezogen, $\mathfrak{E}_{\nu_{prä}} = \mathfrak{E}_{\nu_{nor}}$ sein.

Der merkwürdige Druckeffekt beim AlH kommt dadurch zustande, daß die Emission mit steigendem Gasdruck immer ähnlicher einer Temperaturstrahlung wird, und die prädissoziierenden Niveaus werden im Temperaturgleichgewicht allmählich aufgefüllt, bis etwa bei 760 mm Druck das Emissionsspektrum des Bogens fast genau mit dem Spektrum einer Temperaturstrahlung übereinstimmt. Auf welchen Mechanismus dieser Übergang von der Elektronenstoßanregung zur Temperaturstrahlung sich vollzieht, kann man schwer sagen. Daß die Elektronenstoßanregung in einer Glimmentladung nur unter gewissen Bedingungen eine Art Temperaturverteilung der angeregten Zustände hervorruft, sieht man sehr deutlich aus den Versuchen von Kopfermann und Ladenburg am angeregten Neon[1]). Während bei niedrigem Gasdruck und kleiner Stromstärke, wo die mittlere Elektronengeschwindigkeit sehr groß ist, die Verteilung in den angeregten Zuständen einer selektiven Anregung entspricht und eine statistische Verteilung (hoher spezifischer Temperatur) erst bei sehr hohen Strömen eintritt, beobachtet man bei hohem Druck schon bei relativ kleinen Stromstärken eine Art Temperaturverteilung (die natürlich nichts mit der wahren Temperatur des Gases zu tun hat). Über den Mechanismus dieses Übergangs von der selektiven Anregung zu statistischen Verteilung läßt sich nur so viel sagen, daß bei der statistischen Verteilung die Elektronenstoßeffekte alle anderen Erzeugungs- und Vernichtungsprozesse weit überwiegen[2]). Vielleicht dient der Bogen im Falle des AlH bei hohem Gasdruck lediglich zur Verdampfung des Aluminiums und das Aluminiumhydrid bildet sich unter diesen Bedingungen im Gleichgewicht aus $H_2 + Al$ und emittiert entsprechend der Temperatur der Gasmasse zwischen den Elektroden. Der von Stenvinkel (l. c.) vorgeschlagene Mechanismus, nachdem bei höherem Druck die häufig werdenden Fremdgasstöße von den normal besetzten Niveaus AlH-Moleküle in die prädissoziierenden Niveaus schaffen, reicht dazu nicht aus. Man kann sich leicht überlegen, daß ein derartiger Mechanismus nur eine dem Druck proportionale und zahlenmäßig weit hinter dem beobachteten Intensitätsanstieg zurückbleibende Intensitätssteigerung hervorrufen kann, denn im Mittel erzeugt

[1]) H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 51, 1928.
[2]) H. Kopfermann und R. Ladenburg, Naturwissenschaften **19**, 513, 1931.

nur ein geringer Prozentsatz der Stöße einen Übergang von normalen Niveaus in ein prädissoziierendes[1]).

Auf den Übergang der Elektronenstoßanregung in eine Temperaturstrahlung läßt sich auch die von Grundström und Hulthén[2]) beobachtete Verlängerung der prädissoziierenden Serien des CaH bei 9 Atm. zurückführen. Durch Variieren der Erregungsbedingungen wird man in allen den Fällen eine Temperaturemission eines diffusen Spektrums erreichen können, wo die thermische Erregung der Bande keine zu hohen Temperaturen erfordert.

Herrn Prof. E. Wigner bin ich für wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

---

[1]) H. Beutler u. E. Rabinowitsch, ZS. f. phys. Chem. (B) **8**, 231, 1930.
[2]) B. Grundström u. E. Hulthén, Nature **125**, 634, 1930.

Über eine Methode zur Messung schwach elliptisch polarisierten Lichtes im Ultravioletten.

Von **G. Szivessy** in Bonn und **Cl. Münster** in Jena.

(Eingegangen am 20. Mai 1931.)

Ergänzende Bemerkungen zu der von den Verfassern in dieser Zeitschrift vor einiger Zeit unter gleichem Titel veröffentlichten Abhandlung.

Vor einiger Zeit haben wir[1]) eine photographische Methode zur Messung schwach elliptisch polarisierten Lichtes im Ultravioletten angegeben; im folgenden sollen zu unseren damaligen Ausführungen einige ergänzende Bemerkungen gefügt werden, die sich namentlich auf die rechnerische Kontrolle der mittels unserer Methode gemessenen Konstanten der Schwingungsbahn beziehen.

1. Kontrolle der gemessenen Konstanten der Schwingungsbahn durch Berechnung. Um die Meßgenauigkeit unserer Methode zu ermitteln, wurde[2]) eine aus dem Polarisator austretende monochromatische, ebene Welle senkrecht auf ein in seiner Ebene drehbares Glimmerblättchen geschickt; die Konstanten der Schwingungsbahn der aus dem Glimmerblättchen austretenden elliptisch polarisierten Welle wurden dann einerseits durch Messung mittels der beschriebenen Methode, andererseits durch Berechnung bestimmt. Letztere erfolgte in folgender Weise:

Bedeutet Θ die Phasendifferenz des Glimmerblättchens, γ das Azimut der Schwingungsrichtung des Polarisators gegen die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung des Glimmerblättchens, $\operatorname{tg}\psi$ die Elliptizität der aus dem Glimmerblättchen austretenden Welle und φ das Azimut der Schwingungsbahn dieser Welle gegen die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung des Glimmerblättchens, so bestehen die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\varphi &= \operatorname{tg} 2\gamma \cos\Theta, \\ \sin 2\psi &= \mp \sin 2\gamma \sin\Theta, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(a)}$$

wobei in der zweiten Gleichung das obere bzw. das untere Vorzeichen gilt, je nachdem $\sin\Theta$ negativ bzw. positiv ist, d. h. je nachdem die Welle rechts- bzw. linkselliptisch polarisiert ist.

---

[1]) G. Szivessy u. Cl. Münster, ZS. f. Phys. **53**, 13, 1929; im folgenden kurz als „Abhandlung" bezeichnet.

[2]) Vgl. § 18 und 20 der Abhandlung.

Ändert man nun das Azimut γ (durch Drehen des Glimmerblättchens in seiner Ebene) in γ', so erhält man ein neues Wertesystem φ' und ψ', das mit dem neuen Azimut γ' und mit Θ durch ein gleichartiges Gleichungssystem zusammenhängt. Aus diesem und dem vorigen erhält man durch Elimination von $\cos\Theta$ bzw. $\sin\Theta$ die Beziehungen

$$\operatorname{tg} 2\varphi' = \frac{\operatorname{tg} 2\gamma'}{\operatorname{tg} 2\gamma} \operatorname{tg} 2\varphi, \quad \sin 2\psi' = \frac{\sin 2\gamma'}{\sin 2\gamma} \sin 2\psi. \qquad \text{(b)}$$

Die Größen φ' und ψ' wurden einerseits direkt gemessen, andererseits (nach Messung der Azimute γ und γ', sowie der Ausgangswerte φ und ψ) aus den Gleichungen (b) berechnet.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 8 und 10 unserer Abhandlung zusammengestellt. Bei den Bezeichnungen dieser Tabellen war uns dort eine Unrichtigkeit unterlaufen; wenn auch die hierdurch bedingten Änderungen der numerischen Angaben der Tabellen auf die damals von uns für die Genauigkeit unserer Methode gezogenen Schlußfolgerungen ohne Einfluß sind, so wollen wir zunächst doch die beiden Tabellen in berichtigter Form wiedergeben, da wir diese berichtigten Zahlenangaben für die folgenden Betrachtungen benötigen.

Tabelle A stellt die berichtigte Tabelle 8, Tabelle B die berichtigte Tabelle 10 dar, und zwar bedeutet

λ die Wellenlänge der benutzten monochromatischen Strahlung in mμ;

γ das gemessene Azimut der Schwingungsrichtung des Polarisators gegen die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung des Glimmerblättchens;

φ das zu γ gehörende Azimut der Schwingungsbahn gegen die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung des Glimmerblättchens, somit $\gamma - \varphi$ das Azimut der Schwingungsbahn gegen die Schwingungsrichtung des Polarisators[1]);

---

[1]) Unser Meßverfahren lieferte $\gamma - \varphi$ unmittelbar; die in den Tabellen A und B enthaltenen Werte φ ergeben sich aus den gemessenen Werten $\gamma - \varphi$ und den ebenfalls gemessenen Werten γ.

Wir bemerken an dieser Stelle, daß in Tabelle 6 (S. 45) unserer Abhandlung bei der Bedeutung, welche in dieser Tabelle die Teilkreisablesungen p_1 und p_0 besitzen, die Differenz $p_1 - p_0$ das Azimut der Schwingungsbahn gegen die Schwingungsrichtung des Polarisators bedeutet; die in der Tabelle aufgeführten Werte $\varphi = p_1 - p_0 + 90^0$ stellen somit die Azimute der Schwingungsbahn gegen die ursprüngliche (mit der Schwingungsrichtung des Polarisators gekreuzte) Schwingungsrichtung des Analysators dar.

ψ den zu γ gehörenden, gemessenen Winkel der Elliptizität der Schwingungsbahn;

γ' das (durch Drehen des Glimmerblättchens in seiner Ebene erzeugte und gemessene) neue Azimut der Schwingungsrichtung des Polarisators gegen die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung des Glimmerblättchens;

φ' das zu γ' gehörende Azimut der neuen Schwingungsbahn gegen die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung des Glimmerblättchens, somit $\gamma' - \varphi'$ das Azimut der neuen Schwingungsbahn gegen die Schwingungsrichtung des Polarisators[1]);

ψ' den zu γ' gehörenden [beobachteten bzw. nach (b) berechneten] Winkel der Elliptizität der neuen Schwingungsbahn;

$\delta\varphi'$ die Abweichung des beobachteten vom berechneten Wert φ';

$\Delta\psi'$ die in Prozenten ausgedrückte (aufgerundete) Abweichung des beobachteten Wertes ψ' vom berechneten, bezogen auf letzteren.

Die Messungen Nr. 1 und 2 der Tabelle A beziehen sich auf ein Glimmerblättchen, dessen Phasendifferenz für $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$ den Wert $\Theta = 0{,}070 \cdot 2\pi$ besaß; die Messung Nr. 3 der Tabelle A sowie sämtliche Messungsreihen der Tabelle B wurden mit einem Glimmerblättchen ausgeführt, bei dem die Phasendifferenz für $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$ den Wert $\Theta = 0{,}012 \cdot 2\pi$ hatte.

Tabelle A. (*Berichtigte Tabelle 8.*)

Nr.	λ	γ	$\gamma-\varphi$	φ	ψ	γ'	$\gamma'-\varphi'$	φ'		ψ'		$\delta\varphi'$	$\Delta\psi'$
								beob.	ber.	beob.	ber.		
1	546	20,0′	2,9′	17,1′	8,4′	40,0′	5,5′	34,5′	34,2′	16,9′	16,8′	+ 0,3′	+ 0,6
2	546	30,0′	4,3′	25,7′	12,6′	60,0′	9,2′	50,8′	51,4′	25,4′	25,2′	− 0,6′	+ 0,8
3	546	3°0′	2,0′	2°58,0′	13,0′	6°0′	4,3′	5°55,7′	5°56,1′	25,6′	25,9′	− 0,4′	− 1,2

Tabelle B. (*Berichtigte Tabelle 10.*).

Nr.	λ	γ	$\gamma-\varphi$	φ	ψ	γ'	$\gamma'-\varphi'$	φ'		ψ'		$\delta\varphi'$	$\Delta\psi'$
								beob.	ber.	beob.	ber.		
1	254	3°0′	8,0′	2°52,0′	26,5′	2°0′	5,7′	1°54,3′	1°54,6′	17,5′	17,7′	− 0,3′	− 1,1
2	366	3°0′	0,7′	2°59,3′	21,0′	4°0′	1,0′	3°59,0′	3°59,1′	27,7′	28,0′	− 0,1′	− 1,1
3	366	3°0′	0,7′	2°59,3′	21,0′	5°0′	0,8′	4°59,2′	4°58,8′	34,5′	34,9′	+ 0,4′	− 1,1
4	254	3°0′	8,0′	2°52,0′	26,5′	4°0′	10,5′	3°49,5′	3°49,4′	35,5′	35,3′	+ 0,1′	+ 0,6

[1]) Unser Meßverfahren lieferte $\gamma' - \varphi'$ unmittelbar. Die in den Tabellen A und B als beobachtet bezeichneten Werte φ' ergeben sich aus den gemessenen Werten $\gamma' - \varphi'$ und γ'; die als berechnet bezeichneten Werte φ' ergeben sich aus γ, φ und γ' mittels Gleichung (b).

Da $|\delta\varphi'| < 1'$ und $|\Delta\psi'| < 1{,}2$ ist, wurde von uns der Schluß gezogen, daß *die beobachteten und berechneten Werte des Azimuts φ' bis auf Bruchteile einer Minute miteinander übereinstimmen* und daß *die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten ψ' nicht mehr als 1,2% betragen.*

2. Verschärfte rechnerische Kontrolle der gemessenen Konstanten der Schwingungsbahn. Eine erheblich schärfere Kontrolle der gemessenen Konstanten der Schwingungsellipse, auf die uns Herr O. Schönrock hinwies, erhält man in folgender Weise:

Aus den Gleichungen (a) folgt

$$\cos\Theta = \frac{\operatorname{tg} 2\varphi}{\operatorname{tg} 2\gamma}, \tag{c}$$

$$\sin\Theta = \mp \frac{\sin 2\psi}{\sin 2\gamma}, \tag{d}$$

wobei in (d) das obere Vorzeichen für eine rechts- und das untere für eine linkselliptisch polarisierte Welle gilt. Hat man nun die zu einem gemessenen Azimut γ gehörenden Werte φ und ψ gemessen, so läßt sich die Phasendifferenz Θ des Glimmerblättchens aus den Werten γ, φ bzw. γ, ψ gemäß (c) bzw. (d) berechnen; bezeichnet man den mittels (c) berechneten Wert Θ mit Θ_φ, den mittels (d) berechneten Wert mit Θ_ψ, so müssen Θ_φ und Θ_ψ innerhalb der Beobachtungsfehler miteinander übereinstimmen.

In Tabelle C sind die so berechneten Werte Θ_φ und Θ_ψ unter Zugrundelegung der in den Tabellen A und B enthaltenen Wertesysteme γ, φ, ψ bzw. γ', φ', ψ' zusammengestellt, wobei die Wertesysteme γ', φ', ψ' unter den betreffenden Kolonnen γ, φ, ψ mit aufgeführt sind. Wie man sieht, stimmen bei ein und demselben Glimmerblättchen die für eine bestimmte Wellenlänge berechneten Werte Θ_ψ untereinander angenähert überein, desgleichen auch die Werte Θ_φ. Dagegen bestehen, wie aus den beigefügten Mittelwerten zu ersehen ist, zwischen den einander entsprechenden Werten Θ_φ und Θ_ψ deutliche systematische Abweichungen; diese waren von unserem in Ziffer 1 angegebenen, weniger scharfen Kontrollverfahren nicht aufgezeigt worden.

3. Einfluß der Justierung. Um die Ursache dieser systematischen Abweichungen festzustellen, haben wir unsere Meßmethode einer nochmaligen Prüfung unterzogen. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Abweichungen nicht durch die Meßmethode selbst veranlaßt wurden; sie sind vielmehr darauf zurückzuführen, daß die Justierung des Glimmerblättchens, welches die zur Erläuterung der Methode dienende Schwingungsbahn erzeugte, bei unseren damaligen Messungen nicht hinreichend vollkommen war.

Tabelle C.

Dickeres Glimmerblättchen.

Entnommen aus	λ	γ	φ	ψ	Θ_φ	Θ_ψ
Tabelle A, Nr. 1 . .	546	20,0′	17,1′	8,4′	0,0868 · 2 π	0,0690 · 2 π
„ A, Nr. 2 . .	546	30,0′	25,7′	12,6′	0,0863 · 2 π	0,0690 · 2 π
„ A, Nr. 1 . .	546	40,0′	34,5′	16,9′	0,0845 · 2 π	0,0694 · 2 π
„ A, Nr. 2 . .	546	60,0′	50,8′	25,4′	0,0893 · 2 π	0,0696 · 2 π
				Mittel:	0,0867 · 2 π	0,0692 · 2 π
				Mittlerer Fehler des Mittels:	$\pm$ 0,0010 · 2 π	$\pm$ 0,0002 · 2 π

Dünneres Glimmerblättchen.

Entnommen aus	λ	γ	φ	ψ	Θ_φ	Θ_ψ
Tabelle A, Nr. 3 . .	546	3°0′	2°58,0′	13,0′	0,0238 · 2 π	0,0115 · 2 π
„ A, Nr. 3 . .	546	6°0′	5°55,7′	25,6′	0,0250 · 2 π	0,0114 · 2 π
				Mittel:	0,0244 · 2 π	0,0115 · 2 π
Tabelle B, Nr. 2 . .	366	3°0′	2°59,3′	21,0′	0,0141 · 2 π	0,0186 · 2 π
„ B, Nr. 2 . .	366	4°0′	3°59,0′	27,7′	0,0146 · 2 π	0,0185 · 2 π
„ B, Nr. 3 . .	366	5°0′	4°59,2′	34,5′	0,0117 · 2 π	0,0184 · 2 π
				Mittel:	0,0135 · 2 π	0,0185 · 2 π
				Mittlerer Fehler des Mittels:	$\pm$ 0,0009 · 2 π	$\pm$ 0,0001 · 2 π
Tabelle B, Nr. 1 . .	254	2°0′	1°54,3′	17,5′	0,0493 · 2 π	0,0233 · 2 π
„ B, Nr. 1 . .	254	3°0′	2°52,0′	26,5′	0,0478 · 2 π	0,0236 · 2 π
„ B, Nr. 4 . .	254	4°0′	3°49,5′	35,5′	0,0475 · 2 π	0,0237 · 2 π
				Mittel:	0,0482 · 2 π	0,0235 · 2 π
				Mittlerer Fehler des Mittels:	$\pm$ 0,0006 · 2 π	$\pm$ 0,0001 · 2 π

In der Tat hat das Formelsystem (a) zur Voraussetzung, daß die Ebene des Glimmerblättchens bei jeder Stellung genau senkrecht zur auffallenden Parallelstrahlung liegt und daß ihre Normale mit der Drehachse des Teilkreises zusammenfällt, an dem das Blättchen befestigt ist. Bei unseren früheren Messungen war nun von allen bei der Apparatur verwandten Teilkreisen der das Glimmerblättchen tragende sowohl hinsichtlich seiner Teilung als auch hinsichtlich der Justiermöglichkeit der am wenigsten vollkommene[1]); hierdurch hatten sich offenbar Justierungs- und Ablesefehler eingeschlichen, die sich durch das in Ziffer 1 angegebene und damals von uns benutzte Kontrollverfahren nicht erkennen ließen, während sie sich bei dem in Ziffer 2 angegebenen schärferen Kontrollverfahren bemerkbar machten.

[1]) Vgl. die Bemerkung auf S. 47 der Abhandlung.

Bei unseren neuen Messungen befand sich nun der das Glimmerblättchen tragende Schlitten an einem (von der Firma Fr. Schmidt & Haensch in Berlin stammenden) Teilkreis, der mikrometrisch gedreht werden konnte und mittels Nonien noch halbe Minuten abzulesen gestattete; der Teilkreis war an einem Präzisionsstativ befestigt, welches eine sehr vollkommene Justierung des Glimmerblättchens ermöglichte. Ein Teil der neuen Messungen ist in Tabelle D zusammengestellt; in dieser bedeutet

γ das gemessene Azimut der Schwingungsrichtung des Polarisators gegen die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung des Glimmerblättchens;

φ das zu γ gehörende Azimut der Schwingungsbahn gegen die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung des Glimmerblättchens[1]);

ψ den zu γ gehörenden, gemessenen Winkel der Elliptizität der Schwingungsbahn;

Θ_φ die mittels Gleichung (c) aus den Werten φ und γ berechnete Phasendifferenz des Glimmerblättchens (für die Wellenlänge λ);

Θ_ψ die mittels Gleichung (d) aus den Werten ψ und γ berechnete Phasendifferenz des Glimmerblättchens (für die Wellenlänge λ).

Tabelle D.

Dickeres Glimmerblättchen ($\lambda = 546\,\mathrm{m}\mu$).

γ	φ	ψ	Θ_φ	Θ_ψ
40,0′	36,8′	15,4′	$0{,}0641 \cdot 2\pi$	$0{,}0629 \cdot 2\pi$
50,0′	46,4′	19,1′	$0{,}0608 \cdot 2\pi$	$0{,}0624 \cdot 2\pi$
1°20,0′	1°14,2′	30,8′	$0{,}0611 \cdot 2\pi$	$0{,}0629 \cdot 2\pi$
2° 0,0′	1°50,5′	45,6′	$0{,}0638 \cdot 2\pi$	$0{,}0621 \cdot 2\pi$
		Mittel:	$0{,}0624 \cdot 2\pi$	$0{,}0626 \cdot 2\pi$
		Mittlerer Fehler des Mittels:	$\pm 0{,}0009 \cdot 2\pi$	$\pm 0{,}0002 \cdot 2\pi$

Dünneres Glimmerblättchen ($\lambda = 366\,\mathrm{m}\mu$).

γ	φ	ψ	Θ_φ	Θ_ψ
2°0,0′	1°59,1′	15,4′	$0{,}0195 \cdot 2\pi$	$0{,}0205 \cdot 2\pi$
3°0,0′	2°58,3′	23,4′	$0{,}0220 \cdot 2\pi$	$0{,}0208 \cdot 2\pi$
5°0,0′	4°57,6′	38,8′	$0{,}0203 \cdot 2\pi$	$0{,}0207 \cdot 2\pi$
7°0,0′	6°56,2′	53,2′	$0{,}0218 \cdot 2\pi$	$0{,}0204 \cdot 2\pi$
		Mittel:	$0{,}0209 \cdot 2\pi$	$0{,}0206 \cdot 2\pi$
		Mittlerer Fehler des Mittels:	$\pm 0{,}0006 \cdot 2\pi$	$\pm 0{,}0001 \cdot 2\pi$

[1]) Unser Meßverfahren lieferte $\gamma - \varphi$ unmittelbar; die in der Tabelle enthaltenen Werte φ ergaben sich aus den gemessenen (in der Tabelle nicht besonders aufgeführten) Werten $\gamma - \varphi$ und den ebenfalls gemessenen Werten γ.

Bei den Messungen kamen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ein dickeres und ein dünneres Glimmerblättchen zur Verwendung. Die Messungen wurden in der von uns in unserer Abhandlung angegebenen Weise ausgeführt; bei dem dickeren Glimmerblättchen erfolgten sie okular (mit der Wellenlänge $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$), bei dem dünneren Glimmerblättchen photographisch (mit der Wellenlänge $\lambda = 366\ \mathrm{m}\mu$).

Wie die Zahlen der Tabelle zeigen, sind jetzt (infolge der verbesserten Justier- und Ablesemöglichkeit) *zwischen den zugehörigen Werten* Θ_φ *und* Θ_ψ *keine systematischen Abweichungen mehr vorhanden*; die kleineren mittleren Fehler bei den Werten Θ_ψ sind darauf zurückzuführen, daß die in γ, φ und ψ enthaltenen Meßfehler die Berechnung von Θ mittels Gleichung (d) weniger beeinflussen, als die Berechnung von Θ mittels Gleichung (c).

4. Meßgenauigkeit der Methode. Wir können jetzt mit Hilfe unserer neuen Messungen nochmals die Meßgenauigkeit unserer Methode prüfen. Diese Prüfung erfolgt durch Vergleich der direkt gemessenen Werte φ und ψ mit den mittels der Gleichungen (a) berechneten Werten. Um letztere ermitteln zu können, ist die Kenntnis der Phasendifferenz Θ des jeweils benutzten Glimmerblättchens erforderlich; von den beiden in Tabelle D angeführten Glimmerblättchen hatte das dickere die Phasendifferenz $\Theta = 0{,}0625 \cdot 2\pi$ für $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$, während sich bei dem dünneren $\Theta = 0{,}0206 \cdot 2\pi$ für $\lambda = 366\ \mathrm{m}\mu$ ergab[1]).

Tabelle E enthält die Zusammenstellung der berechneten und beobachteten Werte, wobei letztere aus Tabelle D entnommen sind; $\delta\varphi$ bedeutet die Abweichung des beobachteten vom berechneten Wert φ und $\Delta\psi$ die in Prozenten ausgedrückte (aufgerundete) Abweichung des beobachteten Wertes ψ vom berechneten, bezogen auf letzteren.

---

[1]) Die Phasendifferenzen der beiden Glimmerblättchen wurden folgendermaßen ermittelt:

Die Phasendifferenz des *dickeren Glimmerblättchens* wurde für die Wellenlänge $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$ mit dem Braceschen Kompensator okular gemessen.

Für das *dünnere Glimmerblättchen* wurde zunächst die Dispersion der Doppelbrechung für das in Frage kommende Spektralgebiet (Grenzen $\lambda = 546$ und $\lambda = 254\ \mathrm{m}\mu$) an einem etwas dickeren, aus demselben Material stammenden Spaltstück mit Hilfe des Soleilschen Halbschattenkompensators okular bzw. photographisch (vgl. § 13 der Abhandlung) ermittelt; alsdann wurde die Phasendifferenz des Glimmerblättchens für die Wellenlänge $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$ mit dem Braceschen Kompensator okular gemessen und hieraus mit Hilfe der Dispersion der Doppelbrechung der Wert der Phasendifferenz für die Wellenlänge $\lambda = 366\ \mathrm{m}\mu$ berechnet.

Tabelle E.

γ	φ		ψ		$\delta\varphi$	$\Delta\psi$
	beob.	ber.	beob.	ber.		
Dickeres Glimmerblättchen ($\Theta = 0{,}0625 \cdot 2\pi$ für $\lambda = 546\,\mathrm{m}\mu$).						
40,0′	36,8′	37,0′	15,4′	15,3′	− 0,2′	+ 0,7
50,0′	46,4′	46,2′	19,1′	19,1′	+ 0,2′	0,0
1°20,0′	1°14,2′	1°13,9′	30,8′	30,6′	+ 0,3′	+ 0,7
2° 0,0′	1°50,5′	1°50,9′	45,6′	45,9′	− 0,4′	− 0,7
Dünneres Glimmerblättchen ($\Theta = 0{,}0206 \cdot 2\pi$ für $\lambda = 366\,\mathrm{m}\mu$).						
2°0,0′	1°59,1′	1°59,0′	15,4′	15,5′	+ 0,1′	− 0,6
3°0,0′	2°58,3′	2°58,5′	23,4′	23,2′	− 0,2′	+ 0,9
5°0,0′	4°57,6′	4°57,5′	38,8′	38,5′	+ 0,1′	+ 0,8
7°0,0′	6°56,2′	6°56,6′	53,2′	53,7′	− 0,4′	− 0,9

Aus der Tabelle folgt, daß die früher von uns gemachten Angaben (vgl. Ziffer 1) über die Genauigkeit unserer Meßmethode bestehen bleiben. *Die beobachteten und berechneten Werte des Azimuts der Schwingungsbahn stimmen nämlich auf Bruchteile einer Minute überein; ferner betragen die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten der Ellipti-zität auch bei dem kleinsten beobachteten Werte* ($\psi = 15{,}4'$) *weniger als* 1%.

Bonn und Jena, Mai 1931.

Röntgenuntersuchungen an kristallin-flüssigen Substanzen.

III. Anisal-1, 5-Diaminonaphtalin.

Von **K. Herrmann** und **A. H. Krummacher** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1931.)

Die durch ein magnetisches Feld bewirkte Ausrichtung der Moleküle des untersuchten kristallin-flüssigen Körpers legt eine Deutung der gefundenen Röntgenreflexe nahe, welche eine Unterscheidung intramolekularer von intermolekularen Interferenzen unter den hier vorhandenen besonderen Bedingungen möglich erscheinen läßt.

Katz und Selman haben kürzlich[1]) röntgenographische Untersuchungen über eine Reihe von flüssigen Substanzen veröffentlicht, die sich nach der chemischen Strukturformel durch einen blättchenförmigen Bau des Moleküls auszeichnen. Im wesentlichen ist ihr Bau derart, daß an die α- und β-Stellen des Naphtalinkörpers die verschiedensten Radikale angehängt sind. Die Deutung der dabei auftretenden, zum Teil mehrfachen Halos bereitet einige Schwierigkeiten.

Unter den kristallin-flüssigen Substanzen, mit denen wir uns seit einiger Zeit beschäftigen[2]), befindet sich nun eine Substanz, deren Bau dem der Katz-Selmanschen Substanzen analog ist, und deren Röntgenogramm gewisse Eigenheiten aufweist, die zu der Frage nach inneren und äußeren Interferenzen einen Beitrag zu liefern vermögen. Es handelt sich um das Anisal-1, 5-Diaminonaphtalin, einen, wie man aus der Strukturformel ersehen kann, stark anisodimensionalen Körper. Diese Substanz schmilzt bei 206° zu einer im Sinne Friedels nematischen kristallinischen Flüssigkeit auf, die bei 311° amorph-flüssig und isotrop wird. Unsere Aufnahmen wurden wieder in der bereits früher[2]) ausführlich beschriebenen Versuchsanordnung in einem Magnetfeld von 8600 Gauß gemacht, und zwar bei Temperaturen, die nur wenig über 206° lagen. Die Platte befand sich in einem Abstand von 50,5 mm von der Mitte der Substanz entfernt. Mit Cu K-Strahlung erhielten wir so ein Bild, das in Fig. 1 wiedergegeben ist und zwei aufgespaltene Flüssigkeitsringe zeigt, von denen der innere einem

---

[1]) J. R. Katz u. J. Selman, ZS. f. Phys. **66**, 834, 1930.

[2]) W. Glamann, K. Herrmann u. A. H. Krummacher, ZS. f. Krist. **74**, 73, 1930; K. Herrmann u. A. H. Krummacher, ZS. f. Krist. **79**, 134, 1931 (Sonderheft über kristallinische Flüssigkeiten).

Interferenzabstand von 6,9 Å und der äußere einem solchen von 4,8 Å entspricht[1]). Wie man sieht, unterscheidet sich der letztere in seinem Aussehen nicht von denjenigen Sicheln, die wir bei anderen Substanzen früher bereits erhalten und beschrieben haben. Auch ist seine Lage relativ zum Magnetfeld die gleiche. Dagegen ist die Lage der Sicheln mit dem größeren Interferenzabstand eine solche, daß die Verlängerungslinie der Sichelmaxima senkrecht zu der der ersten liegt[2]). Außerdem ist deutlich erkennbar, daß

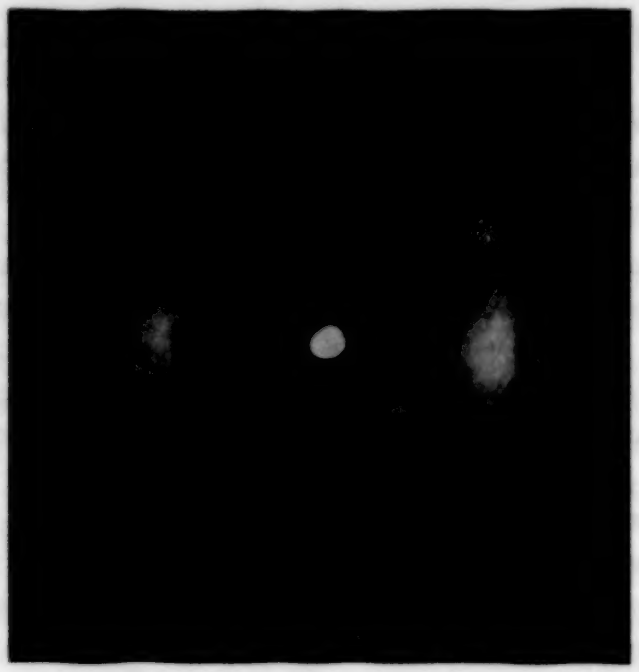


Fig. 1.
Anisal-1, 5-Diaminonaphtalin, 215° kristallin-flüssig Cu K_α, Magnetfeld $\updownarrow$.

diese Sichel ein viel weniger diffuses Aussehen hat als die erste[3]). Ohne Magnetfeld waren die zu beiden Sichelpaaren gehörigen Halos beide nachweisbar, der mit dem kleineren Durchmesser allerdings nur relativ schwach.

---

[1]) Hierbei ist, wie üblich, in Ermangelung eines besseren, die Braggsche Beziehung angewandt worden.

[2]) Im amorphen Zustand, also über 311°, konnten wir unsere Substanz nicht untersuchen. Einerseits hätte sie sich während der langen Dauer einer Aufnahme stark zersetzt, andererseits war eine so hohe Temperatur mit unserer Apparatur nur schwierig zu erreichen und aufrechtzuerhalten.

[3]) Die Reproduktion kann die Feinheiten des Originals nicht hundertprozentig wiedergeben.

Wir müssen zunächst darauf hinweisen, daß in diesem Falle die Möglichkeit entfällt, den inneren Ring im Sinne der Versuche Trillats[1]) als von weißem Licht herkommend anzusehen, denn dann müßte er natürlich ein weiter innen liegendes Abbild des äußeren Ringes sein und könnte nicht, wie es der Fall ist, senkrecht zum anderen Ringe aufspalten. Bei genauerem Zusehen kann man auf dem Originalfilm auch eine Andeutung dafür finden, daß das weiße Licht ein, wenn auch schwaches Abbild des äußeren Ringes nach innen hin erzeugt hat.

Wir sind also bei dieser Substanz durch die Anwendung des Magnetfeldes in der Lage, bei der Deutung der Interferenzabstände, die unsere Ringe hervorgerufen haben, weitergehend als Katz und Selman zu behaupten, daß diese beiden Abstände gemäß der Lage der Sicheln zueinander senkrecht liegen müssen.

Wenn wir nun zur Deutung der gefundenen Interferenzen übergehen, so können wir in Analogie zu den bisher gefundenen Ausrichtungen an nematischen Substanzen wohl mit gutem Grunde annehmen, daß die Längsachse des Moleküls sich parallel der Richtung des Magnetfeldes, mit durch die Wärmebewegung bedingter Streuung, einstellt. Doch ist es auch ohne diesen Analogieschluß notwendig, diese Ausrichtung anzunehmen, und zwar aus folgenden Gründen. Der innere der beiden Ringe ergibt, wie oben gesagt, einen Interferenzabstand von 6,9 Å. Würde sich das Molekül unserer Substanz senkrecht zum Magnetfeld stellen, so müßte der Interferenzabstand dafür in den Querdimensionen des Moleküls gefunden werden. Je nachdem man die Moleküle sich zusammengelagert denkt, sei es, daß sie flach nebeneinander in der Papierebene oder in Geldrollenform Blättchen auf Blättchen aufeinander liegen, müßte man in ersterem Falle einen Abstand von 8,5 Å, im zweiten einen solchen von 3 bis 3,9 Å finden (ungefähre Berechnung aus den leidlich bekannten Atomdurchmessern). Selbst bei der Mittelbildung aus diesen beiden Werten, wie wir es im Falle des Phenetolazoxybenzoesäureallylesters[2]) gezeigt haben, würden wir zu einem Wert von höchstens 6 Å gelangen, der unseren hier erhaltenen bei weitem nicht erreicht. Es wäre auch unverständlich, wie der Ring dann eine solche Schärfe zeigen könnte.

Wenn wir aber umgekehrt und, wie wir sehen werden, besser begründet, annehmen, daß sich die Längsachse des Moleküls auch bei dieser Substanz

---

[1]) J. J. Trillat, ZS. f. Phys. **61**, 816, 1930.

[2]) K. Herrmann u. A. H. Krummacher, ZS. f. Krist. **79**, 134, 1931 (Sonderheft über kristallinische Flüssigkeiten).

in die Richtung des Magnetfeldes einstellt, begegnen wir keinen erheblichen Schwierigkeiten in der Deutung.

Die von Katz und Selman für ihre amorphen Flüssigkeiten postulierte geldrollenartige Zusammenlagerung dürfte hier bei der kristallin-flüssigen Substanz sicher vorhanden sein, dem Wesen des nematischen Zustandes — Parallellagerung der Moleküle — entsprechend. Mit dieser Annahme findet sich der Interferenzabstand von 4,3 Å unschwer. Zwar erreichte bei den Katz-Selmanschen Substanzen der intermolekulare Abstand maximal nur 3,9 Å, doch sind die von diesen Autoren untersuchten substituierten Naphtaline immer noch nicht so sehr von der Scheibenform abweichend; denn sie haben Produkte mit recht kurzen, angehängten Gruppen gewählt (CH_3, OCH_3, NO_2 usw.). Es wäre durchaus denkbar, daß der Abstand zweier Naphtalinscheibchen durch die bei unserer Substanz angehängten großen Benzolkerne noch mehr vergrößert wird.

Eine weitere Erhöhung des Interferenzabstandes könnte dadurch hervorgerufen werden, daß die Moleküle ja bei weitem nicht alle und immer „wie die Geldrollen" liegen. Jede andere Lage muß aber zu einer Vergrößerung dieses Interferenzabstandes und wahrscheinlich auch zu einer Abschwächung der Intensität führen, ein Umstand, der die Vergrößerung des von uns gefundenen Wertes gegenüber den Katz-Selmanschen Angaben verständlich werden läßt.

Wir halten also die Molekeleinstellung parallel der Magnetfeldrichtung für eine gesicherte Annahme. Nach den bisherigen Methoden des Vorgehens bei der Deutung von Flüssigkeitsinterferenzen müssen wir demgemäß den Abstand, der zur Interferenz der anderen schmalen Sichel Anlaß gibt, in einer Richtung suchen, die senkrecht oder nahezu senkrecht zu dem anderen Interferenzabstand liegt.

Wir glauben nun am besten zu verfahren, wenn wir diesen Interferenzabstand mit dem Abstand identifizieren, den ein C-Atom der angehängten Benzolringe von dem entsprechend stehenden C-Atom des Naphtalinkernes hat, so wie es in der Fig. 2 angedeutet ist.

Zu diesem Vorgehen halten wir uns aus folgenden Gründen berechtigt:

1. Der bezeichnete Abstand ergibt sich zu etwa 6,9 Å, wenn man die, allerdings für feste Körper gefundenen Atomdurchmesser zu einer rechnerischen Addition benutzt. Dabei sind die Werte von Meyer und Mark[1]) verwendet. Das Resultat folgt aus:

$$4\,d_C + 1 \cdot d_N = 6{,}9\,\text{Å} \quad (\text{für } d_C = 1{,}45\,\text{Å} \text{ und } d_N^{\cdot} = 1{,}1\,\text{Å}).$$

[1]) K. H. Meyer u. H. Mark, Die hochmolekularen Substanzen.

2. Dieser Abstand liegt bei Ausrichtung des Moleküls parallel der magnetischen Feldrichtung dieser gleichfalls parallel, seine Interferenzmaxima erster Ordnung müssen also in die Ebene fallen, die durch Strahl und Feldrichtung bestimmt ist. Dort liegen die gefundenen Sicheln.

3. Dieser Abstand ist derjenige, der im Moleküi am häufigsten vorkommt, nämlich zwölfmal.

4. Mit dieser Zuordnung als *innermolekularer* Interferenz tragen wir ferner dem Umstand Rechnung, daß diese Sichel sich in ihrem Wesen von dem der anderen Sichel deutlich unterscheidet: Sie ist wesentlich schärfer begrenzt als der unscharfe Halo mit seinem intermolekularen Ursprung.

Zu 2. wäre noch zu bemerken, daß wir es offen lassen können, ob sich das Molekül längs der Geraden AB oder CD in das Magnetfeld einstellt.

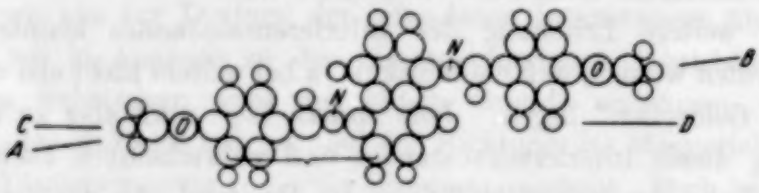


Fig. 2.
Anisal-1, 5-Diaminonaphtalin, Strukturformel.

Mit den oben gewählten Atomdurchmessern (und steifem Molekül) errechnet sich der Winkel zwischen beiden Richtungen zu etwa 6°. Dieser Unterschied ist gering, die Temperaturschwankung läßt zwischen ihnen nicht unterscheiden.

Die von uns vorgeschlagene Deutung, von der wir behaupten können, daß sie plausibel erscheint, wäre unserer Kenntnis nach das erste Beispiel, wo eine *innermolekulare* Interferenz von einer gleichzeitig auftretenden *intermolekularen* zu unterscheiden wäre.

Bei Verwendung von Molybdänstrahlung erhielten wir das in Fig. 3 wiedergegebene Bild. Hier tritt wieder, wie wir es schon bei anderen Substanzen gefunden haben[1]), ein auch in Richtung des Magnetfeldes aufgespaltener schmaler Ring auf, der aber zu einem Interferenzabstand von etwa 2 Å gehört, und für den wir auch bei dieser Substanz eine plausible Erklärung nicht geben können. Wir fügen dies Photogramm bei, um zu

[1]) W. Glamann, K. Herrmann, A. H. Krummacher, sowie K. Herrmann, A. H. Krummacher, l. c.

zeigen, daß es sich bei dem oben beschriebenen, mit Cu K-Licht gefundenen und wie oben gedeuteten Ringe um etwas anderes, neues, handelt.

Bei den vorstehenden Überlegungen haben wir anscheinend der Tatsache kein Gewicht beigelegt, daß unsere Substanz ein kristallin-flüssiger Körper ist, dagegen Katz und Selman echte Flüssigkeiten vor sich hatten. Hierzu sollen noch einige Bemerkungen hinzugefügt werden:

Aus unseren früheren Versuchen an p-Azoxyanisol und Phenetolazoxybenzoesäureallylester geht hervor, daß die Röntgenbilder der amorphen und

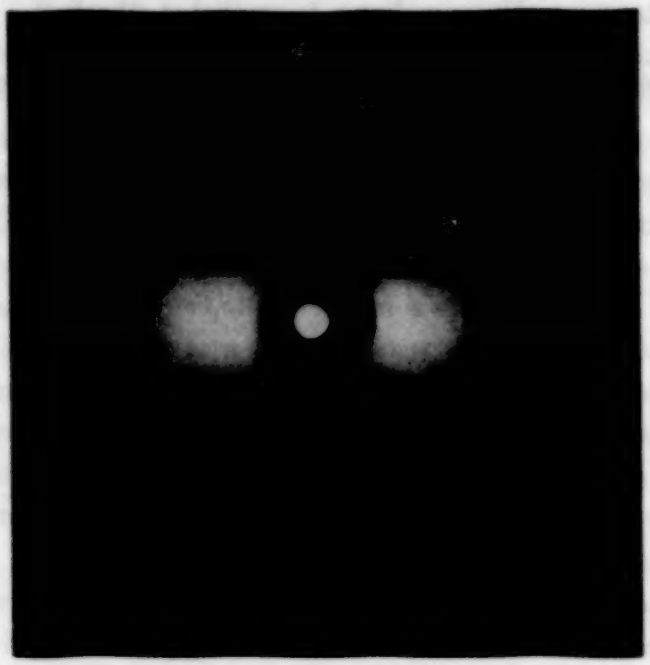


Fig. 3.
Anisal-1, 5-Diaminonaphtalin, 215° kristallin-flüssig Mo K_α, Magnetfeld $\updownarrow$.

der kristallin-flüssigen Phase gleich sind, wenn die letztere keiner physikalischen Richtwirkung ausgesetzt ist. Von der geringen Aufweitung des Halos im kristallin-flüssigen Zustand, die einem, fast nur dem Temperaturkoeffizienten der Wärmeausdehnung zuzuschreibenden, verminderten mittleren Abstand der Molekeln entspricht, kann abgesehen werden.

Nach den Vorstellungen, die man von der Struktur der nematischen Flüssigkeiten allgemein hat, besteht ihr Wesen in der Parallelausrichtung der Molekeln. Hieraus ist zu folgern, daß das Röntgenbild der nematischen Substanzen sich nur in dem angedeuteten geringen Maß von dem der amorphen Phase unterscheiden kann, soweit es sich um den amorphen Halo

handelt. Es kommt eben lediglich auf den mittleren intermolekularen Abstand an.

Hiermit scheint uns unsere Behandlung der bei Anisal-1, 5-Diaminonaphtalin gefundenen Interferenzen begründet und berechtigt, da wir eine nematische Substanz vor uns haben.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Überlassung von Apparaten und Mitteln, sowie für ein Stipendium an den einen von uns zu großem Danke verpflichtet.

Ganz besonders aber danken wir Herrn Geh.-Rat Vorländer, der uns die Substanz zur Untersuchung freundlichst überließ.

Berlin, Institut für Phys. Chemie der Technischen Hochschule.

Eine neue Methode der selbsttätigen Koinzidenzzählung[1]).

Von **J. N. Hummel** in Göttingen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1931.)

Zur unmittelbaren Messung und automatischen Registrierung von Koinzidenzimpulsen, die in mehreren Zählrohren auftreten, wird eine Schaltung angegeben, in der die Zähler im gemeinsamen Stromkreis in Reihe liegen. Die Arbeitsweise der Anordnung wird beschrieben, ihre Vorzüge und Nachteile werden diskutiert.

1. Zur automatischen Registrierung von Stromstößen, die in zwei Geiger-Müllerschen Zählrohren gleichzeitig ausgelöst werden, sogenannter Koinzidenzen, hat Bothe einen Weg gefunden, indem er die Potentialschwankungen beider Zähler auf je ein Gitter ein und derselben Doppelgitterröhre brachte[2]). Der Anodenstrom dieser Röhre setzt bei geeigneter Wahl der Gittervorspannungen dann, und nur dann ein, wenn beide Gitter gleichzeitig höheres Potential erhalten. Und zwar erfolgt bei zweckmäßiger Wahl der Röhre der Einsatz des Stromes ziemlich ruckartig mit einer beträchtlichen Stärke, sobald die Gitterpotentiale einen bestimmten Schwellwert überschreiten. Um das Auflösungsvermögen der Apparatur, das infolge des langsamen Abklingens der Spannungsstöße an und für sich sehr gering ist, zu steigern, wurden zwischen Zählrohr und Gitter geeignete Schaltelemente (ein kleiner Kondensator und ein kleiner Ableitungswiderstand) eingelegt. Diese schwächten aber ihrerseits die Energie wieder so weit, daß wirkliche Koinzidenzen leicht verschluckt werden konnten. Um dieser Gefahr zu begegnen, wurde vor jedes Gitter der Doppelgitterröhre zunächst noch eine Verstärkerröhre zwischengeschaltet.

Diese geistreiche Methode, in der die Aussonderung der Koinzidenzimpulse aus der Zahl sämtlicher Einzelimpulse außerhalb des eigentlichen Arbeitsprozesses in einem Röhrenverstärker erfolgt, ist als der erste gelungene Versuch zu werten, Koinzidenzen automatisch zu registrieren. Indessen ist der Aufbau der komplizierten Schaltanordnung nicht einfach, und ihr fehlerfreies Funktionieren stellt hohe Anforderungen an die Geschicklichkeit des Experimentators.

---

[1]) Hierüber erschien bereits eine kurze Notiz in den Naturwiss. **19**, 375—376, 1931, Nr. 18.

[2]) W. Bothe, Zur Vereinfachung von Koinzidenzzählungen. ZS. f. Phys. **59**, 1—5, 1929, Nr. 1/2.

Ähnliche Methoden, bei denen die Koinzidenzen ebenfalls erst in der Verstärkerschaltung ausgesiebt werden, sind etwas später von Kolhörster, Rossi, de Bruyne und Webster beschrieben worden[1]). Es braucht jedoch auf diese Schaltungen nicht näher eingegangen zu werden, da sie auf verwandten Prinzipien beruhen und die wichtigsten Messungen bisher wohl mit der Bothe'schen Anordnung gemacht sind.

Ohne auf die vermeidbaren Fehlerquellen aller dieser Anordnungen näher einzugehen, sei hier nur auf eine bislang nicht beachtete unvermeidbare hingewiesen, die zur Verminderung der Registrierungen führt und deren Auftreten und Beschaffenheit allen Schaltungen anhaftet, bei denen die Einzelimpulse über eine kapazitive Unterbrechung hinweg zu einer Siebröhre geleitet werden. Folgt nämlich ein Koinzidenzimpuls kurz auf einen Einzelimpuls, wobei also zum mindesten in einem der Zählrohre zwei Stromstöße unmittelbar hintereinander erzeugt werden, so bringt der spätere Impuls nur noch eine geringe Potentialänderung auf dem Zählerdrahte mit sich, da die Überspannung des Zählers noch nicht wieder ihren alten Wert angenommen hatte und sogar verschwindend gering sein kann. Hinsichtlich der Wirkung auf das Siebrohr kommt es aber mit Rücksicht auf die kapazitive Unterbrechung des Verstärkeranschlusses gerade auf die Größe dieses Potentialsprunges an, während der durch einen Impuls hergestellte Absolutwert des Potentials am Zählerdrahte ohne Einfluß auf den Verstärker bleibt. Ein geringer Potentialsprung auf dem Zählrohrdrahte bewirkt auch nur eine geringe Potentialänderung hinter dem Kondensator. Ist diese Änderung, die unter jeden beliebigen Betrag sinken kann, nur klein genug, d. h. folgen die Impulse nur dicht genug aufeinander, so muß die Koinzidenz verschluckt werden. Die schematische Abbildung des Potentialverlaufs dürfte für zwei hintereinanderfolgende Stromstöße so ausfallen, wie es in Fig. 1 dargestellt ist[2]). Diesem Effekt ist, von grundsätzlichen Gründen ab-

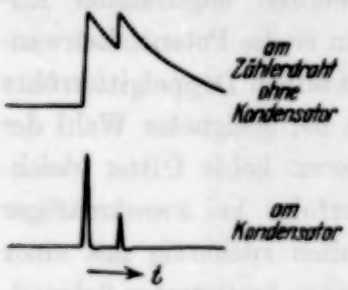


Fig. 1.
Spannungsverlauf bei zwei aufeinanderfolgenden Stromstößen.

[1]) W. Kolhörster, Naturwiss. **18**, 567, 1930, Nr. 24.; B. Rossi, Nature **125**, 636, 1930, Nr. 3156; Naturwiss. **18**, 1096—1097, 1930, Nr. 50; Rend. Lincei **11**, 478—482, 1930, Nr. 5; N. A. de Bruyne, H. C. Webster, Proc. Cambridge Phil. Soc. **27**, 113—115, 1931.

[2]) Vgl. hierzu Fig. 3 auf S. 3 der Arbeit von Bothe, a. a. O. Bezüglich der Berechnung vgl. auch G. Ortner u. G. Stetter, Die Verwendung von Elektronenröhrenverstärkern zur Zählung von Korpuskularstrahlen. Mitteilungen des Instituts für Radiumforschung, Nr. 228, Wien 1928.

gesehen, deshalb vor allem Aufmerksamkeit zu schenken, weil für seine Häufigkeit allein die lange Ausgleichszeit am Zählrohre selbst, und nicht die herabgesetzte hinter dem Kondensator bestimmend ist. Denn die Größe der influenzierten Ladung hängt von den Potentialänderungen des Zählrohrdrahtes ab.

Die Zahl der auf diese Weise verschluckten Koinzidenzen wächst außer mit der Vergrößerung des am Zählrohre befindlichen Ableitungswiderstandes natürlich auch mit der Zahl der Einzelstöße, und so ist bei Annäherung eines Radiumpräparates unter Umständen sogar eine Abnahme der registrierten Koinzidenzen zu beobachten statt einer Zunahme, die eintreten müßte, wenn ausschließlich die zufälligen Koinzidenzen, die auch unvermeidbar sind, das Ergebnis fälschten. Man hat es also mit zwei gegeneinander wirkenden Fehlerquellen zu tun, deren beiderseitige Anteile wie auch ihre resultierende Gesamtwirkung nicht leicht zu ermitteln sind, was die Kontrolle der Verstärkertätigkeit wie die Bewertung der mit der Apparatur erzielten Ergebnisse erschwert.

Im folgenden soll eine auf einem wesentlich anderen Grundprinzip beruhende Methode beschrieben werden, bei der lediglich die Koinzidenzimpulse in den Verstärker gelangen, also schon vorher, im Arbeitskreise selbst, allein durch geeignete Schaltung der Zähler aus der Gesamtzahl aller Stromstöße ausgesiebt werden. Es ist dann möglich, die Koinzidenzen unmittelbar vor jeglicher Verstärkung mit einem einzigen Elektrometer sichtbar machen zu können. Zur Verstärkung kann ein handelsübliches Gerät Anwendung finden. Selbstverständlich hat man es mit Rücksicht auf die grundverschiedene Wirkungsweise der Anordnung auch mit anderen Fehlerquellen zu tun.

2. Bevor wir an die Beschreibung der neuen Methode gehen, seien zunächst einige für das Folgende wichtige, teils experimentell, teils theoretisch ermittelte Feststellungen zu der Arbeitsweise des Zählrohres überhaupt gemacht, die, vielleicht weil naheliegend, nirgends mit der genügenden Klarheit ausgesprochen sind. Zu diesem Zwecke verallgemeinern wir die gewöhnliche Schaltung, indem wir statt eines Widerstandes deren zwei einschalten, und zwar den einen, wie üblich, am Draht, den anderen aber am Mantel des Rohres (Fig. 2). Zudem wollen wir die Kapazitäten des Stromkreises berücksichtigen, die in der sonst immer idealisiert gezeichneten Schaltung allgemein nicht aufgenommen sind. Es besitzen dann sowohl der Draht wie auch der Mantel je eine endliche Kapazität, die wir durch Parallelschalten je eines Kondensators zu dem entsprechenden Widerstand von einem unteren Grenzwerte an beliebig variieren können. Wird der eine

Widerstand Null, so wird, wie ohne weiteres einzusehen, die entsprechende Kapazität unendlich groß, womit die sonst übliche Schaltung als Grenzfall der nun verallgemeinerten erscheint. Von einer Vergrößerung der Kapazität Draht-Zylinder sei abgesehen. Vernachlässigt werden können auch die sehr geringen Induktivitäten, zumal alle Änderungen aperiodisch verlaufen. Zur Unterscheidung bezeichnen wir mit einem Strich alle Symbole, die sich auf die Drahtseite, mit zwei Strichen alle diejenigen, die sich auf die Zylinderseite, und mit dem Index Null alle diejenigen, die sich auf den Zeitpunkt $t = 0$, d. h. auf den Normalzustand, beziehen. Die Entladung bzw. Entspannung des Zählers führt zu einer Aufladung des Drahtes in bezug auf das Nullpotential. Wir bezeichnen diesen Vorgang daher als den Aufladeprozeß, da uns die Verhältnisse am Ableitungswiderstand bzw. am Elektrometer die Vorgänge erkennen lassen. Die Aufladung des Zählers führt zu einer Entladung des Drahtes über den Widerstand hinweg. Wir bezeichnen diesen Vorgang deshalb als Entladeprozeß oder auch als Ausgleichsvorgang, da sich die Spannung über die Widerstände ausgleicht.

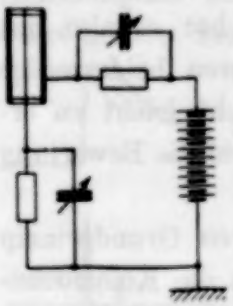


Fig. 2. Verallgemeinerte Zählrohrschaltung.

Dann lassen sich an dieser Schaltung im Rahmen der Beobachtungsfehler durch rein visuelle Beobachtung der Ausschläge zweier Fadenelektrometer, die den Spannungsabfall an je einem der Widerstände anzeigen, die folgenden Erscheinungen erkennen.

a) Es finden nur solche Stromstöße statt, die einen völligen Potentialausgleich der an dem Rohre liegenden Spannung $V = \varphi' - \varphi''$ bis auf die kritische Potentialdifferenz V_k (Zählspannung) herab, bei der die Bildung von Trägerlawinen durch Stoßionisation beginnt, bewirken. Es wird also behauptet, daß der Stromübergang so lange andauert, bis die disponible Überspannung $U = V - V_k$ verschwunden ist. Bezeichnet man die Zeitdauer des Stromstoßes aus dem Normalzustand heraus mit T, so gilt also die Gleichung

$$V_k = |\varphi'_T - \varphi''_T|.$$

Die Richtigkeit dieser Aussage ist experimentell am leichtesten zu erkennen, wenn der eine Widerstand Null ist, also z. B. dauernd $\varphi'' = \varphi''_0$ bleiben muß. Aus den drei Gleichungen

$$V_0 = V_k + U_0; \qquad V_0 = |\varphi'_0 - \varphi''_0|; \qquad V_k = |\varphi'_T - \varphi''_T|$$

ergibt sich dann

$$\varphi'_T = \varphi'_0 + U_0,$$

eine Beziehung, die am geeichten Elektrometer unmittelbar abzulesen ist. Auf diese Erscheinung sind nicht nur die Größen der Kapazitäten ohne jeden Einfluß, sondern praktisch auch diejenigen der Widerstände, wenn diese nur einen gewissen Minimalwert überschreiten. Im Elektrometer schnellt der Faden also jedesmal in die gleiche Lage hinaus, und man erhält für die Ausschlagsgröße schematisch die Fig. 3. Da der Faden jedesmal aus einer anderen Einstellung herausspringt, sind nicht die Amplituden, sondern die Reichweiten konstant. Werden zwei Widerstände angelegt, so ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Summe der Reichweiten beider Elektrometerfäden ergibt in Volt umgerechnet immer den gleichen Betrag. Erst wenn Kapazität und Widerstand so klein sind bzw. die Aufladung so schnell erfolgt, daß die Verhältnisse nicht mehr als quasistatisch betrachtet werden können, macht sich die mechanische Trägheit des Fadens sowie die elektrische Trägheit der Anordnung geltend, die beide Abweichungen hiervon bedingen.

Fig. 3.
Spannungsverlauf am Zählerdrahte.

b) Die Empfindlichkeit der Zählrohre, für die die Impulszahl ein Maß ist, hängt bei einem bestimmten Rohr zunächst nur von der Größe der Überspannung ab; und zwar ist sie bei kleinen Überspannungen gering, steigt mit wachsender Überspannung an, um bald einen ziemlich konstanten Wert erreicht zu haben, der bei guten Zählrohren nur wenig schwankt[1]). Wird die Überspannung zu sehr gesteigert, reißen die Impulse nicht mehr ab; das Rohr hört auf zu arbeiten. Da die durchschnittliche Überspannung über einen längeren Zeitraum außer von der Impulszahl auch von der Zeitdauer bis zur Erreichung des Normalzustandes, d. h. von der Ausgleichszeit, abhängt (Fig. 3), ist die Empfindlichkeit mittelbar auch durch Kapazität und Ableitungswiderstand gegeben. Durch visuelle Beobachtung erkennt man ohne weiteres, daß die Zahl der Impulse bei kleinem Widerstande und kleiner Kapazität zunimmt. Durch Abzählen läßt sich feststellen, daß die Zunahme vor allem auf die dicht aufeinanderfolgenden Stromstöße zurückzuführen ist, die bei langsamem Ausgleich infolge der dann geringeren Überspannung zuerst ausfallen müssen. Es ist indessen zu bemerken, daß

[1]) H. Geiger u. Walther Müller, Technische Bemerkungen zum Elektronenzählrohr. Phys. ZS. **30**, 489—493, 1929, Nr. 16.

die so begründete Abhängigkeit der Empfindlichkeit von Kapazität und Ableitungswiderstand ein Idealfall ist, der nur bei „guten" Zählrohren nahezu erfüllt ist. Bei „schlechten" scheinen dagegen außer der hierdurch bestimmten Größe der Überspannung noch eine Reihe weiterer Faktoren maßgebend zu sein, weshalb im allgemeinen wohl eine weit kompliziertere Abhängigkeit besteht.

Daß durch kleine Ableitungswiderstände und kleine Kapazitäten sich nicht etwa die unkontrollierbaren selbständigen Entladungen vermehren, ist leicht durch Heranbringen eines Radiumpräparats zu prüfen. Da die Zahl der selbständigen Entladungen nämlich mit und ohne Präparat die gleiche sein wird, müßte im Falle selbständiger Entladungen ein additives Glied auftreten. Man erhält indessen bei jedem Widerstand jedesmal nahezu das gleiche Verhältnis der Zunahme, was keinen Raum für ein merkliches additives Glied läßt.

c) Es ist für die Arbeitsweise des Zählers grundsätzlich gleichgültig, ob sich der Ableitungswiderstand am Drahte oder am Mantel befindet, oder ob mit zwei auf beide Seiten verteilten Widerständen gearbeitet wird. Für die Impulszahl und die Ausgleichszeit ist allein der Gesamtwiderstand bestimmend. Soweit indessen die Größen der Kapazitäten eine Rolle spielen, ist zu beachten, daß die Kapazität des Drahtes kleiner als die des Mantels gehalten werden kann.

d) Der untere Grenzwiderstand, bei dem das Rohr zu arbeiten aufhört, ist unabhängig von der Kapazität, da für diesen Grenzwert die Dauer der Aufladung und die Abklingzeit bedeutungslos sind.

Alle diese Beobachtungen gelten bei guten Zählrohren mit recht guter Annäherung. Erst bei genauerer Messung, als dies für die vorliegenden Zwecke von Interesse ist, können möglicherweise Abweichungen auftreten. Anzeichen hierfür wurden aber nicht beobachtet.

Diese experimentellen Feststellungen führen zu einigen theoretischen Folgerungen. Die durch einen Stromstoß bewirkte Aufladung bis herauf zur Zählspannung sowie die Dauer, bis die Zählspannung erreicht ist, sowie auch die Ausgleichszeit, bis zu der der Normalzustand wiederhergestellt ist, müssen bei bestimmter Stromstärke i durch die Kapazitäten und Ableitungswiderstände gegeben sein. Ist der eine Widerstand Null, so daß wir es nur mit einer einzigen endlichen Kapazität und mit einem einzigen endlichen Widerstand zu tun haben, so gelten hierfür bekanntlich die Formeln

$$\varphi - \varphi_0 = iR\left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right) \qquad \text{für } t \leqq T$$

und

$$\varphi - \varphi_0 = iR\left(1 - e^{-\frac{T}{RC}}\right) e^{-\frac{t-T}{RC}} \text{ für } t \geqq T.$$

Für sehr großen Widerstand R, oder genauer für kleines T/RC, ergibt sich hieraus

$$\varphi_T = \frac{iT}{C},$$

wie von vornherein zu erwarten stand.

Definiert man allgemein $C_s = \frac{i \cdot t}{\varphi - \varphi_0}$ als „scheinbare Kapazität", indem man so rechnet, als ob der endliche Widerstand unendlich groß wäre, und einer bestimmten Ladungsmenge $q = i \cdot t$ auch immer ein eindeutig bestimmtes Potential φ entspräche, unabhängig von dem zeitlichen Ablauf, so besteht zwischen der scheinbaren und der statischen Kapazität die Beziehung

$$C_s = \frac{t}{R\left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right)}.$$

Je kleiner hierbei der Widerstand, um so größer die Abweichung der scheinbaren von der statischen Kapazität. Ist der Widerstand unendlich groß, werden beide gleich, also

$$\lim_{R \to \infty} C_s = C.$$

Berücksichtigt man beide Widerstände, so bleiben die Potentiale nach der Aufladung φ'_T und φ''_T zunächst unbekannt. Man erhält für die Aufladezeit, also für $t = T$, die Beziehungen

$$|\varphi'_T - \varphi'_0| = iR'\left(1 - e^{-\frac{T}{R'C'}}\right); \quad |\varphi''_T - \varphi''_0| = iR''\left(1 - e^{-\frac{T}{R''C''}}\right),$$

wozu sich noch die Gleichung $V_k = |\varphi'_T - \varphi''_T|$ gesellt, die besagt, daß die Potentialdifferenz zwischen Draht und Zylinder im Moment der maximalen Aufladung gleich der Einsatzspannung ist. Aus diesen drei Gleichungen lassen sich sowohl die Aufladezeit T als auch die für diesen Zeitpunkt gültigen Spannungen φ'_T und φ''_T berechnen. In dem Grenzfalle, in dem die Widerstände unendlich groß werden, vereinfachen sich diese Gleichungen in

$$|\varphi'_T - \varphi'_0| = \frac{iT}{C'}; \quad |\varphi''_T - \varphi''_0| = \frac{iT}{C''},$$

deren Division

$$\left|\frac{\varphi'_T - \varphi'_0}{\varphi''_T - \varphi''_0}\right| = \frac{C''}{C'}$$

ergibt. Die letzte Beziehung besagt, daß die Potentialänderungen umgekehrt proportional den zugehörigen Kapazitäten sind, ein Ergebnis, das auch bei den hohen endlichen Widerständen, die bei Zählrohren zur Anwendung gelangen, immer nahezu erfüllt sein wird.

3. Der Grundgedanke der neuen Koinzidenzmethode bestand nun darin, die beiden Zähler hintereinander in Reihe zu schalten, so daß das zweite Rohr für das erste normalerweise einen Bremswiderstand bildet. Dann dürfte eine völlige Aufladung des geerdeten Drahtes von 1 um die Überspannung beider Rohre dann, und nur dann möglich sein, wenn die beiden inneren Rohrwiderstände durch Stoßionisation ausnahmsweise zu gleicher Zeit leitend überbrückt werden, also nur im Falle einer Koinzidenz. Die Ausarbeitung dieser Idee führte zur Entwicklung der beistehenden Schaltung (Fig. 4).

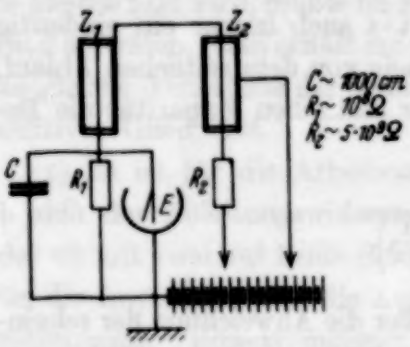


Fig. 4.
Schaltung zur unmittelbaren Koinzidenzzählung.

Das mittlere Leitungsstück, das den Draht des Zählers 2 mit dem Zylinder des Zählers 1 leitend verbindet, wird durch gleichzeitige Verbindung mit der Batterie auf ein ganz bestimmtes mittleres Potential, das Arbeitspotential des Zählers 1, gehalten. Um aber trotzdem eine vorübergehende Potentialänderung dieses Leitungsstückes durch einen Stromstoß in einem der beiden Zähler zu ermöglichen, führt die Verbindung mit der Batterie über einen hochohmigen Widertsand, der für beide Zähler die Funktion erhält, einen Stromstoß wieder abzubremsen. Seine Größe beträgt, wie üblich, etwa 10^9 bis $5 \cdot 10^9\,\Omega$. Ein hier angeschaltetes Saitenelektrometer — in der Fig. 4 nicht gezeichnet — dient der Kontrolle der Zählspannung und der Überspannung. Der andere Widerstand am Rohre 1 hat im Falle einer Koinzidenz die Funktion der Abbremsung des Stromüberganges zu erfüllen, indem er Spannungsschwankungen auf dem Rohre 1 ermöglicht, die ebenfalls durch Übertragung auf ein Saitenelektrometer sichtbar gemacht werden. Diesem Widerstande parallel liegt noch ein Kondensator, dessen Zweck es ist, die Kapazität des Drahtes so weit zu vergrößern, daß die Potentialänderungen, die auf einen Einzelstoß im Zähler 1 zurückzuführen sind, gering bleiben. Bei Wahl der Größe des Widerstandes 1 ist zu beachten, daß er nicht zu klein sein darf, damit er seine Funktion als Bremswiderstand bei Ausfall des anderen infolge einer Koinzidenz noch zu erfüllen vermag, daß er andererseits auch nicht zu groß sein soll, um trotz des parallel liegenden Kondensators noch ein schnelles Abklingen

des Potentialsprunges zuzulassen. Um auf beiden Seiten des Rohres 1 die gleiche Abklingzeit zu erzielen, müssen beide Widerstände den Kapazitäten der Rohrdrähte umgekehrt proportional sein. Als geeignet hat sich für den Rohrwiderstand 1 eine Größe von etwa $5 \cdot 10^7$ bis $10^8\ \Omega$ erwiesen.

4. Die Arbeitsweise der Anordnung ist die folgende. Das Rohr 1 arbeitet zunächst in ganz anderer Weise als das Rohr 2, da dieses nur einen, jenes aber zwei Bremswiderstände besitzt. Während beim Zähler 2 der Ausgleich der Rohrspannung durch einen Stromstoß in der Weise erfolgt, daß ausschließlich das Potential des Drahtes geändert wird, gemäß der Beziehung

$$|\varphi'_T - \varphi'_0| = U_0,$$

wobei es also dem stets unveränderlichen des Zylinders so weit genähert wird, bis die Anfangsspannung wieder erreicht ist, bis

$$|\varphi''_T - \varphi'_T| = V_k,$$

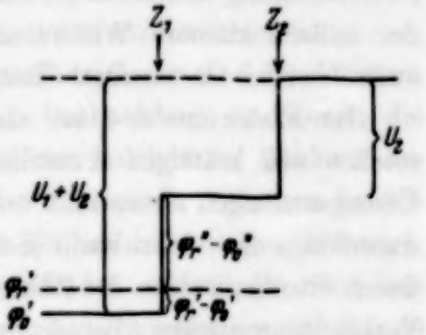


Fig. 5.
Potentialniveaus der disponiblen Zählrohrspannungen.

ist, findet bei dem Zähler 1 eine gegenseitige Annäherung beider Potentiale von beiden Seiten her statt (Fig. 5). Es ist also hier

$$|\varphi'_T - \varphi'_0| + |\varphi''_T - \varphi''_0| = U_0.$$

Da nun die Kapazität des Rohrdrahtes 1 künstlich groß gemacht ist, ist auf diesem, wie oben theoretisch begründet, nur eine ganz geringe Potentialänderung zu erwarten, d. h. es muß

$$|\varphi'_T - \varphi'_0| \ll |\varphi''_T - \varphi''_0|$$

sein, weshalb das Elektrometer 1 bei einem Einzelimpuls im Rohre 1 auch nur einen ganz kleinen Ausschlag zeigt.

Anders bei einer Koinzidenz. Bei einer solchen ändert sich zwar bezüglich der Potentialverhältnisse beim Rohre 2 nichts im Vergleich zu einem Einzelimpuls in diesem Rohre. Der Stromübergang dauert auch in diesem Falle so lange, bis sich das Potential des Drahtes dem des Zylinders so weit genähert hat, daß die Potentialdifferenz gleich der Anfangsspannung ist; eher findet keine Unterbrechung statt. Der Unterschied gegenüber einem einfachen Impuls besteht nur darin, daß die Dauer des Stromflusses diesmal länger ist, da bei einer Koinzidenz Elektrizität durch das Rohr 1 wieder abgeführt wird. Das Potential des mittleren Verbindungsstückes wird sich also von dem normalen des Rohrdrahtes 1 soweit wie überhaupt möglich

entfernen. Hieran ändert auch ein gleichzeitiger Impuls im Rohr 1 nichts. Daher kann eine Entspannung durch das Rohr 1 nur in der Weise erfolgen, daß das Potential des Rohrdrahtes 1 dem des Zylinders soweit wie möglich genähert wird. Die hier eintretende Änderung ist aber dann gleich der Summe der Überspannungen beider Rohre. Erst wenn diese Änderung erreicht ist, findet der Stromübergang in beiden Rohren sein Ende, und der Ausgleichsvorgang über die beiden Ableitungswiderstände setzt ein. Die Erhöhung des Drahtpotentials 1 wird dadurch möglich, daß sich hier der andere kleinere Widerstand befindet, der im Falle einer Koinzidenz aushilfsweise als einziger Bremswiderstand zu wirken hat.

Im Elektrometer 1 ist also bei einer Koinzidenz, und nur bei einer solchen ein kräftiger Ausschlag zu beobachten, der der Summe beider Überspannungen entspricht und ganz beträchtlich größer als die normalen Ausschläge ist. Man kann sich diesen Effekt auch dadurch erklären, daß durch Stoßionisation im Zähler 2 die scheinbare Kapazität des mittleren Verbindungsstückes überaus groß wird, da dieses nicht mehr begrenzt ist, sondern mit der Batterie in leitender Verbindung steht. Daß hierbei im Zähler 2 immer ein Potentialsprung mindestens in Höhe der Zählspannung bestehen bleiben muß, hat wohl auf den Wert der Potentialänderung, nicht aber auf den der scheinbaren Kapazität während der Dauer des Stromüberganges einen Einfluß. Beide Umstände zusammen bewirken auf dem Rohrdrahte 1 eine Potentialänderung von der Größe beider Überspannungen.

Vorausgesetzt haben wir allerdings bisher immer stillschweigend, daß die von den Trägerlawinen in beiden Zählern gebildeten Ströme i_1 und i_2 gleich und konstant sind. Beide Voraussetzungen sind sicherlich nicht genau erfüllt. Ist die Ungleichheit beträchtlich, so ist aber bei einer Koinzidenz auch nicht immer die gleiche Reichweite des Fadenausschlages zu erwarten. Die Verschiedenheit und Inkonstanz beider Ströme muß besonders ins Gewicht fallen, wenn die beiden Impulse nicht genau gleichzeitig sind, wenn wir es also mit einer zufälligen Koinzidenz zu tun haben. Es wäre denkbar, daß die verschieden großen Ausschläge bzw. Reichweiten des Elektrometerfadens es ermöglichen, bei Unsymmetrie der Rohre die zufälligen von den systematischen Koinzidenzen zu unterscheiden. Sicher ist jedenfalls, daß unter speziellen Bedingungen in der Praxis tatsächlich verschieden große Reichweiten auftreten, was bei stets gleicher Stromstärke in beiden Zählern nicht möglich sein könnte. Auf diese Erscheinung kommen wir weiter unten im Abschnitt 8 noch einmal zurück.

5. Der Unterschied zwischen den Ausschlaggrößen bei einer Koinzidenz und bei einem Einzelimpuls läßt sich noch dadurch steigern, daß an dem Rohre 1 nur eine geringe, an dem Rohre 2 dagegen eine größere Überspannung angelegt wird. Dadurch wird das Verhältnis der Überspannung bei 1 zu der Summe beider Überspannungen, die sich im Falle einer Koinzidenz auf dem Drahte von 1 einstellen muß, besonders klein und der Gegensatz beider Effekte besonders kraß. Indessen ist diese Maßnahme, die die Dissymmetrie der Anordnung in unerwünschter Weise steigert, nicht erforderlich, um deren einwandfreies Arbeiten zu erreichen.

6. Befindet sich die Schaltanordnung in Betrieb, so sind im Elektrometer 2 zweierlei Arten von Ausschlägen zu beobachten, von denen die einen Stromstößen im Zähler 1, und die anderen solchen im Zähler 2 zuzuordnen sind. Zwar besteht hinsichtlich der Reichweite zwischen beiden nur ein minimaler Unterschied, da in beiden Fällen das mittlere Leitungsstück nahezu die gleiche Potentialänderung erleidet, wofern die normalen Überspannungen in beiden Rohren gleich sind. Dagegen verrät sich in anderer Weise sofort, in welchem der beiden Rohre ein Stromstoß stattgefunden hat. Die Ausschläge finden nämlich nach entgegengesetzten Richtungen statt, da in dem einen Falle das Potential erhöht, in dem anderen aber erniedrigt wird.

Eine Koinzidenz bringt in diesem Elektrometer keinen merklichen Effekt hervor, und verrät sich nicht als solche, wofern man nicht die Zeitdauer des Prozesses mit in Betracht zieht, die sich der visuellen Beobachtung entzieht. Die Reichweite des Fadenausschlages ist bei einer Koinzidenz dieselbe wie bei einem einzelnen Stromübergange im Zähler 2.

Im Elektrometer 1 bietet sich ein ganz anderes Bild. Hier sind dreierlei Arten von Ausschlägen zu beobachten, und zwar:

a) Sehr kleine ruckartige Ausschläge. Hierbei handelt es sich um kapazitive Reflexe der Stromstöße im Rohre 2 über den Kondensator Zylinder—Draht des Rohres 1 hinweg. Sie sind um so kleiner, je kleiner die Kapazität dieses Kondensators, d. h. je größer der Rohrdurchmesser und je kürzer die Rohrachse sind. Auf keinen Fall sind diese Ausschläge größer als erwünscht; meist sind sie überhaupt kaum bemerkbar.

b) Ausschläge, die langsamer abklingen und deren zwischen zwei Grenzwerten schwankende Reichweiten schon etwas größer sind. Sie besitzen ihre Ursache in den Impulsen des Rohres 1. Ihre Reichweite hängt neben den bereits erwähnten Faktoren von dem veränderlichen Potentiale des mittleren Leitungsstückes ab, das in der Regel dem Ruhepotential sehr nahe kommt. Sind nämlich beide Rohre im Betrieb, so stellt sich

nach einem jeden Impuls, der dieses mittlere Potential entweder um die Überspannung des Rohres 1 hebt oder um die Überspannung des Rohres 2 senkt, asymptotisch die Ruhespannung wieder ein. Es herrscht deshalb bei 1 immer eine etwas größere oder kleinere Überspannung, als der normalen entspricht, und zwar ist die Abweichung von dem normalen Wert unmittelbar nach einem Impuls am größten, meist aber verschwindend gering. Dieser Umstand führt zu einer Schwankung der Reichweiten der Fadenausschläge um einen mittleren Betrag, der in der Regel ebenfalls recht gering sein wird und im ungünstigsten Grenzfalle zu der minimalen normalen Amplitude im selben Verhältnis steht wie die Summe der beiden normalen Überspannungen zu der normalen Überspannung bei 1. Im übrigen hängt die Größe der Ausschläge, wie schon erwähnt, von der Größe der Kapazitäten des Drahtes und des Zylinders ab, deren Wahl leicht so zu treffen ist, daß die Ausschläge auch im ungünstigsten Falle noch klein bleiben.

c) Große Ausschläge von einer Reichweite, die in der Mehrzahl der Fälle der Summe beider Überspannungen entspricht, in einigen Fällen jedoch diese Größe nicht erreicht. Immer aber heben sie sich markant von den kleinen Zuckungen des Elektrometerfadens, von denen bisher die Rede war, ab und zeigen die wirklichen und zufälligen Koinzidenzen an. Ihr beträchtliches Herausragen aus den Ausschlägen der Einzelimpulse bedeutet eine Aussiebung und eröffnet die Möglichkeit ihrer alleinigen Registrierung.

Die Fig. 6a bis 6c geben photographische Registrierungen der Ausschläge im Elektrometer 1. Sie lassen den Unterschied zwischen einem Koinzidenzausschlag und den Ausschlägen der Einzelimpulse deutlich hervortreten. Es besteht wohl kein Zweifel, daß die Aussonderung der unverhältnismäßig viel stärkeren Koinzidenzausschläge aus der Zahl sämtlicher Impulse auch im ungünstigsten Falle mit einem handelsüblichen Verstärker ohne Schwierigkeiten erfolgen kann. Aus Gründen der Anschaulichkeit ist dem Elektrometer für die Aufnahme ein etwas größerer Widerstand parallel gelegt worden, um ein noch langsameres Abklingen wie gewöhnlich zu bewerkstelligen.

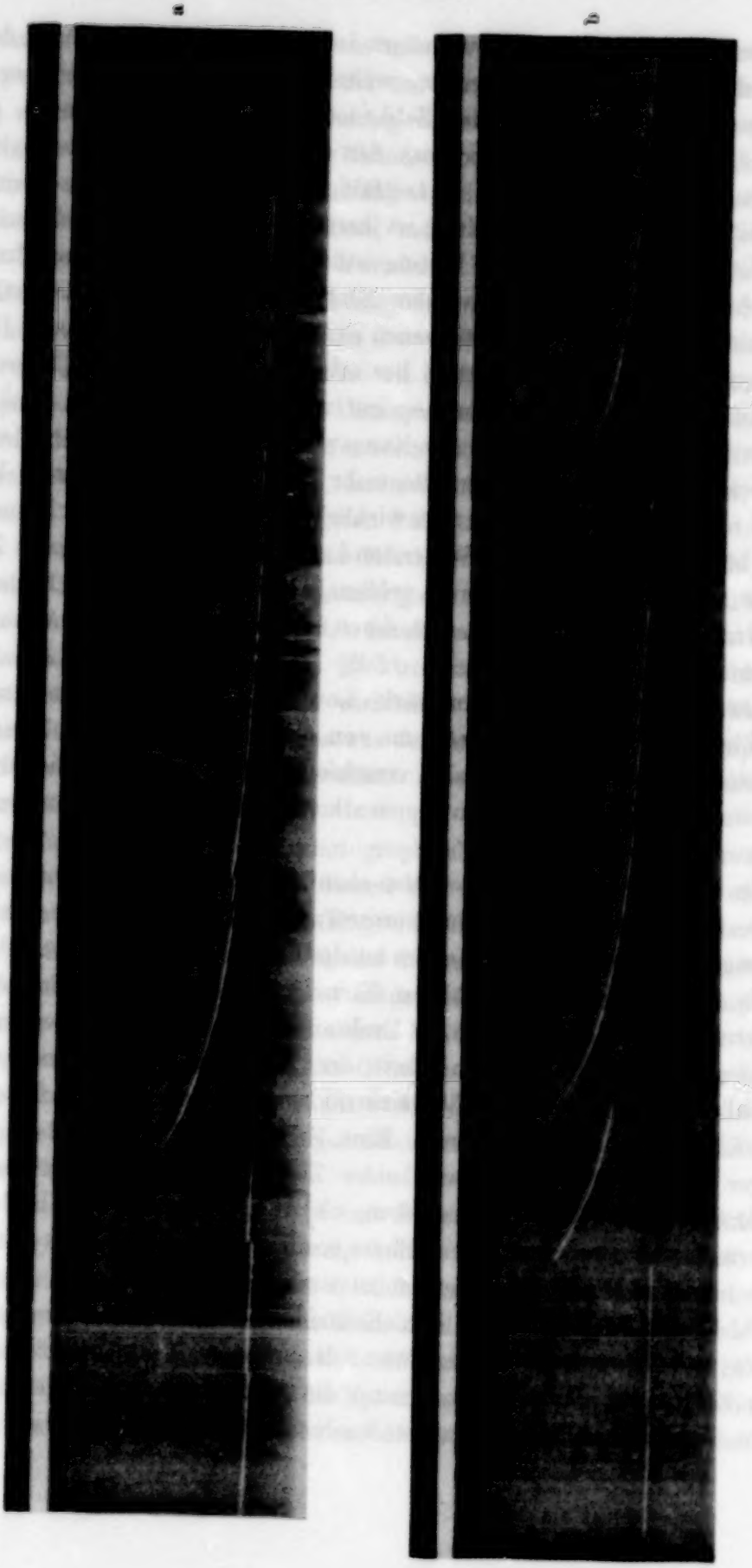
7. Ein großer Ausschlag setzt mit Rücksicht auf seinen Koinzidenzcharakter die leitende Überbrückung beider Zähler voraus. Deshalb erscheinen in dieser Schaltung zwei zeitlich auseinanderliegende Impulse in verschiedenen Zählern nur dann als Koinzidenz, wenn der spätere Impuls die Trägerlawine in dem Zeitraum auslöst, währenddem in dem anderen Zähler der Stromübergang noch erfolgt, die Spannung sich also im Multiplikationsbereich befindet und noch nicht wieder auf die Zählspannung herab-

gesunken ist. Das Auflösungsvermögen ist somit nur durch die Aufladezeit eines der beiden Drähte gegeben, während die Ausgleichszeit über die Ableitungswiderstände auf die Zahl der zufälligen Koinzidenzen ohne Einfluß bleibt, da mit Erreichung der Zählspannung und dem gleichzeitigen Beginn des Abklingens die Leitfähigkeit in den Zählern verschwindet. Die Zeitdauer der Drahtaufladung ist ihrerseits wiederum durch die scheinbare Kapazität des mittleren Leitungsstückes gegeben. Für einen Impuls im Rohre 1 dürfte sie sogar noch eine Kleinigkeit geringer sein, da auch die Kapazität des Rohrdrahtes 1 begrenzt ist, und die Erniedrigung der Rohrspannung daher von zwei Seiten her erfolgt. Die scheinbare Kapazität des Mittelstückes weicht um so weniger von der wirklichen ab, wird also um so kleiner, je größer der Ableitungswiderstand dieses Leiterteiles ist. Ist dieser sehr groß, beispielsweise mehr als $10^9\,\Omega$ wie in unserem Falle, so hat man es praktisch nur mit der wirklichen Kapazität zu tun. Immerhin ist es empfehlenswert, diesen Widerstand möglichst groß zu machen. Dann ist das Auflösungsvermögen um so größer, je kleiner die wirkliche Kapazität dieses mittleren Leitungsstückes ist, deren Kleinheit die Güte der Apparatur bestimmt.

Da übrigens auch die Stromstärke i auf die Zeit der Rohrentspannung von Einfluß ist und diese wiederum von Gasart, Gasdruck und anderen Faktoren abhängt, so bieten sich verschiedene Möglichkeiten, die für das Auflösungsvermögen wichtigen Apparatkonstanten herabzusetzen, worauf hier nur hingewiesen sei.

In dieser Anordnung treten also ebenfalls zufällige Koinzidenzen auf, denen aber ein anderer Entstehungsprozeß zugrunde liegt. Von der gesamten Störungsdauer des Normalzustandes ist der Spannungsausgleich am Widerstande für das Auftreten zufälliger Koinzidenzen unter allen Umständen bedeutungslos und nur die Zeit der Drahtaufladung allenfalls in Verbindung mit der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist zu berücksichtigen, diese aber auch voll und ganz. Der Koinzidenzcharakter der neuen Schaltung läßt sich prägnant so formulieren: Eine Koinzidenz findet nur bei gleichzeitiger leitender Überbrückung beider Zähler durch Trägerlawinen des ionisierten Gases statt. Je nachdem, ob die Überbrückungen in beiden Zählern gleiche oder verschiedene Phase besitzen, hat man es mit systematischen oder zufälligen Koinzidenzen zu tun.

8. Liegen bei einer zufälligen Koinzidenz die Einzelimpulse zeitlich relativ weit auseinander, indem nämlich der spätere Stromstoß in dem einen Zähler erst dann einsetzt, wenn die Zählspannung in den anderen Zähler durch den früheren Stromstoß schon fast wieder erreicht ist, so ist



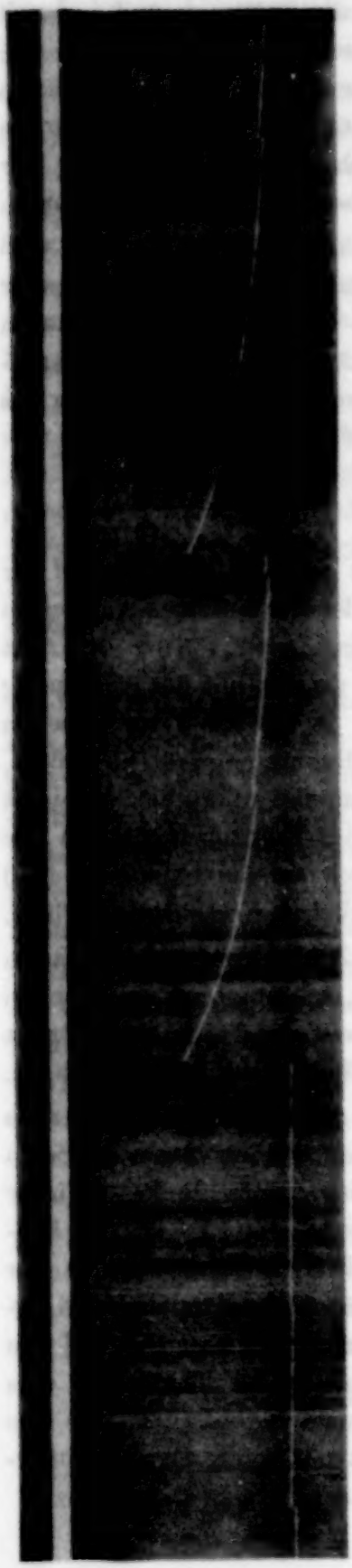


Fig. 6. Elektrometerregistrierungen von Koinzidenzen und Einzelimpulsen bei Reihenschaltung der Zähler.

bei verschiedenartigen Rohren, wo auch bei Phasengleichheit die Stromstärken schon verschieden sind, möglicherweise mit einem geringeren Ausschlag als bei einer systematischen Koinzidenz zu rechnen.

Die Ströme i_1 und i_2 werden im gleichen Zeitpunkt recht verschiedene Größe besitzen, da sie jetzt auch verschiedenen Phasen angehören, und es ist anzunehmen, daß beispielsweise in dem Rohre 1 die Anfangsspannung schon vorzeitig erreicht wird, da der Strom i_2 zu gering ist, um den Elektrizitätsverlust des mittleren Leitungsstückes durch den Abfluß i_1 völlig decken zu können.

Diese Erscheinung besitzt noch eine besondere Bedeutung. Wir haben schon oben darauf hingewiesen, daß sie vielleicht herangezogen werden könnte, um die zufälligen Koinzidenzen von den systematischen zu unterscheiden, indem die Verschiedenheit der Reichweiten der Ausschläge ein Kriterium für den zeitlichen Abstand der Impulse sein könnte. Hiermit ist aber die Möglichkeit der Verwertung dieser Eigentümlichkeit der Schaltung noch keineswegs erschöpft. Die Anordnung eignet sich nämlich nicht nur zur Untersuchung der durchdringenden Strahlung, sondern kann grundsätzlich überall dort verwandt werden, wo es sich um die zeitliche Kopplung von Elementarprozessen in Zählrohren, Spitzenzählern usw. handelt. In Frage kommt die Erforschung der Gasentladungen, des Comptoneffektes und anderer Gebiete der Atomphysik. Bei

allen derartigen Untersuchungen lassen sich die Ströme i_1 und i_2 durch verschiedenen Bau der Rohre absichtlich verschieden groß machen, wodurch man die Gestaltung der Versuchsbedingungen nach verschiedenen Richtungen hin in die Hand bekommt. Es steht zu hoffen, daß gerade diese Erscheinung es ermöglichen wird, durch weitere Entwicklung der Apparatur noch tiefer in das atomare Geschehen eindringen zu können.

9. Die Zahl der zufälligen Koinzidenzen kann experimentell auf verschiedenen Wegen geprüft werden. Einmal können die Zähler in geeigneter Anordnung möglichst weit auseinander gelegt werden. Dann sind kaum noch systematische Koinzidenzen zu erwarten, und die allein noch auftretenden zufälligen Koinzidenzen gestatten ihrerseits eine Berechnung des Auflösungsvermögens der Anordnung nach der bekannten Formel

$$\tau = \frac{\nu}{2 N_1 N_2},$$

in der τ die wirksame Dauer eines Ausschlages bedeutet, ν die Anzahl der zufälligen Koinzidenzen, N_1 bzw. N_2 die Anzahlen der einzelnen Ausschläge in der Zeiteinheit. Da die Zahl der zufälligen Koinzidenzen von der Kapazität des mittleren Leitungsstückes abhängt, ändert sie sich mit der Anordnung der Zähler. In der endgültigen Anordnung, in der die systematischen Koinzidenzen überwiegen, ist sie durch ein Radiumpräparat zu prüfen, durch dessen Annäherung die Zahl der Einzelimpulse willkürlich gesteigert werden kann. Trägt man die Abhängigkeit der Koinzidenzzahl von der gesamten Impulszahl graphisch auf, so läßt sich auf die Impulszahl Null extrapolieren, wodurch man die Zahl der wirklichen Koinzidenzen erhält.

10. Die Anordnung ist nicht nur auf zwei Zähler beschränkt, sie kann vielmehr auf beliebig viele ausgedehnt werden, wie unschwer zu erkennen ist. Hierbei behält das erste Rohr, dessen Potentialverhältnisse registriert werden, allen übrigen gegenüber eine Sonderstellung in der Arbeitsweise bei.

11. Vergleicht man die hier geschilderte Methode mit den bereits bekannten hinsichtlich der Handhabung, so ist zu ihren Gunsten hervorzuheben, daß bei der Apparatur eine ganze Reihe diffiziler Teile in Fortfall kommt. In erster Linie sind dies die ad hoc konstruierte Verstärkereinrichtung und ferner die Beleuchtungsquellen der Elektrometer nebst Projektionsschirm, da nun die unmittelbare und getrennte Beobachtung genügt. Ein Einjustieren der Elektrometer auf den Projektionsschirm, ein Einstellen und Ausprobieren des Verstärkers, eine photographische Vergleichsregistrierung ist nicht erforderlich, wie die Bedienung einer solchen Apparatur überhaupt nur wenig Experimentier-

kunst erfordert. Weder auf elektrische Symmetrie der Wege, die die Spannungsstöße nehmen, noch auf Abschirmung der Leitungen gegen statische oder induktive Beeinflussung braucht geachtet zu werden. Demgegenüber fällt die Vergrößerung der Batterie nicht ins Gewicht.

12. Die neue Koinzidenzmethode besitzt den Vorteil, technisch einfach und durchsichtig zu sein, womit eine Reihe von Fehlerquellen in Fortfall kommt. Auch kann die Apparatur leicht transportfähig gestaltet werden, was besonders für die Untersuchung der durchdringenden Strahlung, die unter Umständen in den höheren Schichten der Atmosphäre, auf hohen Bergen oder tief unter der Erde erfolgt, von erheblicher Bedeutung ist. Ein Ausfall systematischer Koinzidenzen ist nicht möglich, weshalb man sich über den Sinn des möglichen Fehlers von vornherein im klaren ist. Die völlige Übereinstimmung der hinter einem Verstärker mit den vor demselben erhaltenen Angaben ist leicht herzustellen und zu kontrollieren. Die photographische Registrierung erfordert verhältnismäßig geringe Papiergeschwindigkeit und ist selbst bei längerer Versuchsdauer durchaus realisierbar.

Als mögliche Nachteile des Verfahrens wären zwei zu erwähnen. Einmal ist das Auflösungsvermögen begrenzt und kann, wenn es auch an und für sich genügend groß zu sein scheint, doch nicht beliebig gesteigert werden, es sei denn durch Vermehrung der Rohrzahl. Ferner wäre es denkbar, daß ein Stromstoß in dem einen Rohre durch die hiermit verbundene Potentialänderung am anderen Rohre in diesem zugleich eine selbständige Entladung hervorriefe, was eine Entstehung von Koinzidenzen durch innere Kopplung beider Rohre bedeuten würde. Da solche durch die gegenseitige Beeinflussung erzeugten Koinzidenzen nicht von denjenigen zu unterscheiden wären, die von außen verursacht sind, würde dies eine Fälschung des Ergebnisses bedeuten. Anzeichen für das Auftreten solcher „innerer" Koinzidenzen wurden bei guten Zählern mit isolierten Drähten nicht bemerkt.

Es ist von vornherein anzunehmen, daß die neue Methode, die auf einem wesentlich anderem Grundprinzip als die der anderen Autoren beruht, sich sowohl durch ihre Vorzüge wie durch ihre Nachteile von jenen unterscheiden wird. Hieraus werden sich für sie auch andere Anwendungsmöglichkeiten ergeben, weshalb sie zum mindesten neben den bereits bewährten von Bothe und Rossi ihre Berechtigung besitzen wird. Über die mit ihr gemachten Erfahrungen soll demnächst berichtet werden.

Göttingen, Geophysikalisches Institut, den 30. April 1931.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven/Holland.)

Über den Einfluß des Entgasungszustandes der Anode bei der anomalen Glimmentladung.

Von **F. M. Penning** in Eindhoven (Holland).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1931.)

Es wird gezeigt, daß der von Güntherschulze bei der anomalen Glimmentladung gefundene Effekt auch bei einer entgasten Anode auftritt, und zwar bei einer nur auf 400° C erhitzten Anode auf dieselbe Weise wie bei einer Anode, welche durch Hochfrequenzströme öfters bei heller Rotglut entgast ist.

Wenn man bei einer Glimmentladung zwischen zwei ebenen lumenfüllenden Elektroden den Elektrodenabstand verkleinert und zugleich die Stromstärke konstant hält, wird die Spannung zwischen den Elektroden zuletzt stark ansteigen; man kommt dann in das Gebiet der sogenannten behinderten Glimmentladung. Güntherschulze hat nun als erster gefunden, daß in Wasserstoff die Spannung unmittelbar vor dem genannten starken Anstieg noch einmal ziemlich stark herabsinkt[1]). Auf Grund von einigen Versuchen hat Güntherschulze diesen Effekt dadurch erklärt[2]), daß die von der Kathode ausgehenden schnellen Primärelektronen bei genügender Nähe der Anode in der auf dieser befindlichen adsorbierten Gas- und Wasserdampfhaut mehr Ionen zu bilden vermögen, als wenn sie in freiem Gas ionisieren müßten.

Spätere Messungen[3]) zeigten jedoch, daß der Effekt nicht in allen Gasen auftritt und vom Material der Kathode abhängt. Weiter ergab sich, daß die Fallraumdicke dem jeweils durch die Anodennäherung hervorgerufenen Kathodenfall streng proportional ist. Im Zusammenhang mit dieser letzten Tatsache scheint es Güntherschulze in seinen letzten Arbeiten zweifelhaft, ob die oben genannte Erklärung des Effektes richtig ist.

In dieser Sachlage schien es wünschenswert, zu untersuchen, ob der Effekt noch auftrat, wenn die Anode weitgehend entgast wurde und das

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **36**, 563, 1926.
[2]) A. Güntherschulze, ebenda **40**, 414, 1926.
[3]) A. Güntherschulze, ebenda **61**, 1, 581, 1930.

um so mehr, als in den Versuchen von Güntherschulze die Einrichtung der Apparatur eine Ausheizung der Gefäßwände und der Elektroden im Vakuum nicht gestattete.

Fig. 1 zeigt die benutzte Röhre. Die Elektroden sind 1 mm dicke Eisenplatten, die Anode konnte elektromagnetisch verschoben werden. Alle Meßreihen fanden in zwei Richtungen statt: mit zunehmenden und mit abnehmenden Abständen. Die Gasfüllung war immer Wasserstoff.

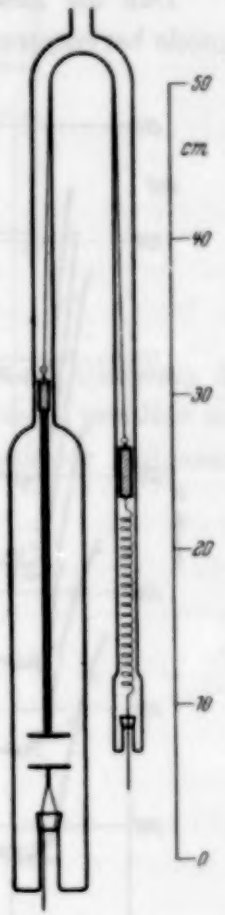


Fig. 1.

Bei den ersten Messungen wurden weder die Glaswände noch die Elektroden geheizt. Dabei zeigte sich oft der von Güntherschulze gefundene starke Spannungsabfall, jedoch waren diese Resultate schlecht reproduzierbar — in den Messungen „zurück" war der Abfall meistens viel weniger stark. Auch nach Entgasung mittels einer starken Glimmentladung waren die Resultate nicht viel besser.

Nachher fand dann während des Auspumpens eine eingehende Wärmebehandlung statt. Zuerst wurden die Elektroden durch Hochfrequenzströme geglüht, dann wurde die ganze Röhre längere Zeit auf 400° C erhitzt und schließlich die Elektroden wieder mehrere Male auf helle Rotglut gebracht. Die Messungen, welche darauf stattfanden, ergaben bessere Resultate. Fig. 2 bezieht sich auf einige Reihen von Messungen, welche ausgeführt wurden, nachdem die ganze beschriebene Behandlung noch einmal wiederholt war (d = Elektrodenabstand, V = Spannung zwischen den Elektroden). Die Röhre stand dabei in Eiswasser. In den Kurven für die niedrigsten Stromstärken fällt eine Spannungsänderung, welche mit dem Verschwinden des Anodenfalles und der leuchtenden Anodenhaut verbunden ist, auf[1]). Für den hier betrachteten Effekt ist diese jedoch nicht von Interesse.

Aus dieser Figur geht hervor, daß auch bei weitgehend entgasten Elektroden die von Güntherschulze gefundene Erscheinung noch be-

[1]) Vgl. A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **30**, 175, 1924; F. M. Penning, Physica **4**, 380, 1924; **5**, 217, 1925.

steht. Übrigens sieht man durch Vergleichung der in der Figur angegebenen Stromstärken, daß die Spannungserniedrigung schon durch eine geringe Stromstärkeänderung aufgehoben werden kann. Das Minimum in den Kurven der Fig. 2 kann offenbar nicht einer Gashaut auf der Anode zugeschrieben werden, es sei denn, daß es eine Haut des Gases selbst (hier H_2) sein sollte.

Daß die Erscheinung nicht durch eine ungenügende Entgasung der Anode hervorgerufen wird, geht schließlich noch aus einem letzten Versuch

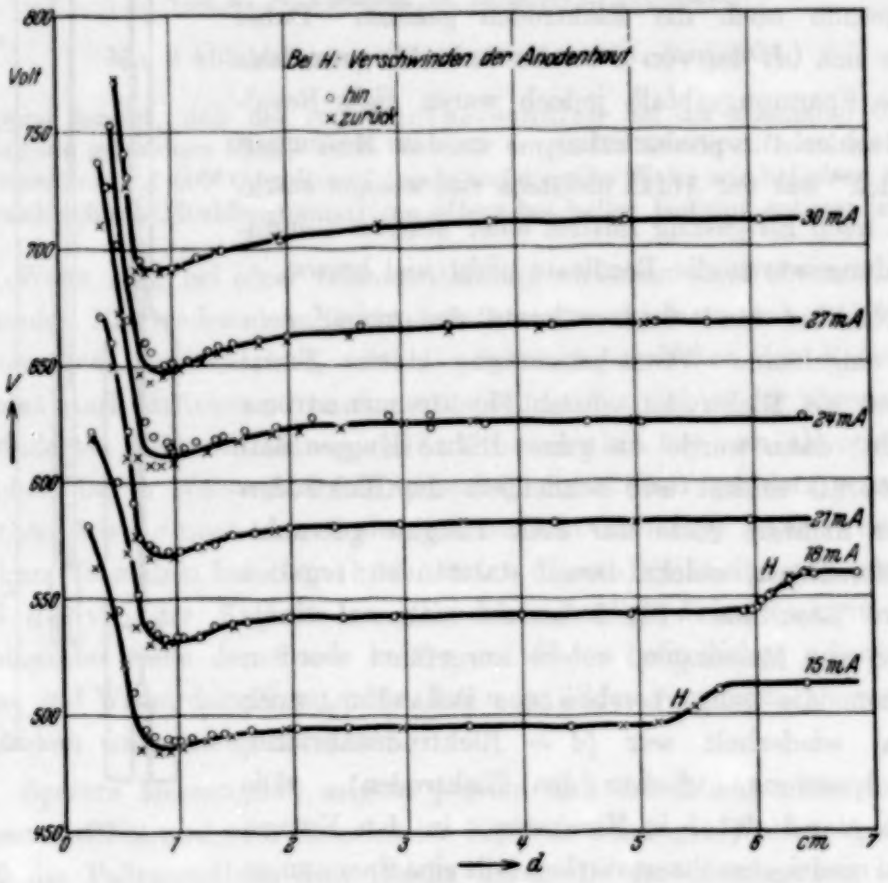


Fig. 2.

hervor. Nach den Messungen der Fig. 2 wurde die Röhre geöffnet, so daß die Elektroden sich wieder mit Luft und Wasserdampf sättigen konnten. Sodann wurde sie wieder an die Pumpaufstellung angeschmolzen und auf 400° C evakuiert, jedoch ohne die Elektroden selbst zu glühen. Messungen bei demselben Druck und derselben Stromstärke ergaben dann die gleichen Resultate wie zuerst, wenn die Elektroden durch Glühen weitgehend entgast waren. In Fig. 3 sind die Resultate für die beiden Fälle angegeben,

deutlichkeitshalber sind dabei die Messungen zurück, welche übrigens noch besser übereinstimmen, fortgelassen. Die Unterschiede zwischen diesen Meßreihen sind nicht größer als die bei den Messungen „hin" und „zurück"

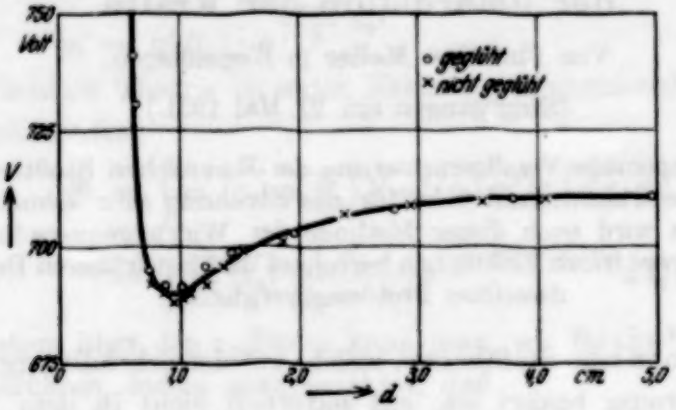


Fig. 3.

einer einzelnen Reihe. Hieraus geht klar hervor, daß eine Ausheizung der Anode auf 400° C schon genügt, um reproduzierbare Werte zu erhalten und daß der von Güntherschulze gefundene Effekt bei weiterer Entgasung der Anode bestehen bleibt.

Über den Stoß zweier Teilchen unter Berücksichtigung der Retardation der Kräfte.

Von **Christian Møller** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 21. Mai 1931.)

Durch eine sinngemäße Verallgemeinerung der Bornschen Stoßtheorie werden relativistisch invariante Ausdrücke für die Streuung sehr schneller Teilchen hergeleitet. Es wird nach dieser Methode der Wirkungsquerschnitt für den Stoß zwischen zwei freien Elektronen berechnet und mit früheren Behandlungen desselben Problems verglichen.

§ 1. Die Bornsche Stoßtheorie, welche auf der Schrödingergleichung im Konfigurationsraum basiert ist, gilt natürlich nicht in dem Gebiet, wo die Geschwindigkeit der stoßenden Teilchen mit der Geschwindigkeit des Lichtes vergleichbar wird, erstens weil sie nicht die Veränderlichkeit der Masse mit der Geschwindigkeit berücksichtigt und zweitens weil sie eine instantane Wechselwirkung zwischen den Teilchen voraussetzt, was in dem erwähnten Gebiet nicht mehr erlaubt ist. Nun gibt es heute noch keine konsequente relativistische Quantenmechanik des Zweikörperproblems, trotzdem scheint es möglich, in dem Gebiet, wo man sich mit der ersten Bornschen Näherung begnügen kann (große Geschwindigkeiten), eine sinngemäße Verallgemeinerung der Behandlung des Problems zu erhalten, welche allen Anforderungen der Relativitätstheorie genügt.

Wir bezeichnen alle Größen, die sich auf das stoßende Teilchen beziehen, mit dem Index 1, diejenigen, welche sich auf das gestoßene Teilchen beziehen, mit dem Index 2, dann sind die ungestörten Eigenfunktionen des stoßenden Teilchens ebene Wellen

$$\psi_1 = a_1 \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}[(\mathfrak{p}_1 \mathfrak{r}_1) - E_1 t]} = \varphi_1(\mathfrak{r}_1) \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_1 t},$$

wo $\mathfrak{p}_1$ den Impuls und E_1 die entsprechende Energie des Teilchens in diesem Zustand bedeuten. Entsprechend mögen die Eigenfunktionen des gestoßenen Teilchens mit

$$\psi_2 = \varphi_2(\mathfrak{r}_2) \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_2 t}$$

bezeichnet werden. Sind weiter

$$\psi_1^0 = a_1 e^{\frac{2\pi i}{h}[(\mathfrak{p}_1^0, \mathfrak{r}_1) - E_1^0 t]} = \varphi_1^0(\mathfrak{r}_1) \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_1^0 t}$$

und

$$\psi_2^0 = \varphi_2^0(\mathfrak{r}_2) \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_2^0 t}$$

die Eigenfunktionen des Anfangszustandes des totalen ungestörten Systems, dann ist die Übergangswahrscheinlichkeit zu einem Zustand

$$\psi_1' = a_1 \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}[(\mathfrak{p}_1', \mathfrak{r}_1) - E_1' t]} = \varphi_1'(\mathfrak{r}_1) \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_1' t},$$
$$\psi_2' = \varphi_2'(\mathfrak{r}_2) \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_2' t}$$

in der Bornschen Theorie in erster Näherung proportional dem Quadrat des Matrixelementes

$$\Phi = \int \overline{\varphi_1'(\mathfrak{r}_1)}\, \overline{\varphi_2'(\mathfrak{r}_2)}\, V\, \varphi_1^0(\mathfrak{r}_1)\, \varphi_2^0(\mathfrak{r}_2)\, d\tau_1\, d\tau_2$$
$$= \int \overline{\varphi_2'(\mathfrak{r}_2)} \frac{e^2}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|} e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1', \mathfrak{r}_1)} d\tau_1\, d\tau_2. \qquad (1)$$

Die Integration über den $\mathfrak{r}_1$-Raum kann man, wie Bethe[1]) bemerkt hat, bequem ausführen, indem man beachtet, daß

$$\int \frac{e \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1', \mathfrak{r}_1)}}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|} d\tau_1$$

gleich einem skalaren Potential $\varphi(\mathfrak{r}_2)$ ist, das durch eine im $\mathfrak{r}_1$-Raum verteilte Ladungsdichte

$$\varrho = e\, e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1', \mathfrak{r}_2)}$$

hervorgerufen wird, $\varphi(\mathfrak{r}_2)$ ist also eine Lösung der Potentialgleichung

$$\Delta \varphi = -4\pi\varrho.$$

Die reguläre Lösung dieser Gleichung ist aber, wie man durch Einsetzen verifiziert:

$$\varphi = \frac{h^2 e \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1', \mathfrak{r}_2)}}{\pi |\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1'|^2}.$$

Wir erhalten also

$$\Phi = \int \overline{\varphi_2'(\mathfrak{r}_2)}\, e\varphi(\mathfrak{r}_2) \cdot \varphi_2^0(\mathfrak{r}_2)\, d\tau_2 = \frac{h^2 e^2}{\pi} \int \overline{\varphi_2'(\mathfrak{r}_2)} \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1', \mathfrak{r}_2)}}{|\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1'|^2} \varphi_2^0(\mathfrak{r}_2)\, d\tau_2, \quad (1')$$

das kann offenbar aufgefaßt werden als das Störungsintegral einer auf das Teilchen 2 wirkenden Störungsfunktion $e\varphi$. Dieses Resultat der Bornschen Stoßtheorie kann man also folgendermaßen ausdrücken: Zu einem bestimmten Übergang des Teilchens 1 gehört eine bestimmte Ladungsdichte ϱ, welche ein durch die Potentialgleichung bestimmtes skalares Potential induziert. Dieses Potential wirkt als Störung auf das Teilchen 2 und bewirkt einen Übergang dieses Teilchens in einen anderen Zustand.

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. (5) 5, 325, 1930.

§ 2. Die Bemerkungen des vorigen Paragraphen mögen dazu dienen, die jetzt vorzunehmenden relativistischen Verallgemeinerungen plausibel zu machen. Wir betrachten den Fall, wo beide Teilchen frei sind, und damit wir vorläufig keinen Austausch zu berücksichtigen haben, wollen wir annehmen, daß die Teilchen verschieden sind, die Ruhmassen m_1, m_2 und die Ladungen $-e_1$, $-e_2$ besitzen. Jedes Teilchen für sich soll im ungestörten Zustand der Diracschen relativistischen Wellengleichung für den leeren Raum genügen. Also

$$\psi_1 = a(s_1) \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}[(\mathfrak{p}_1 \mathfrak{r}_1) - E_1 t]} = \varphi_1(\mathfrak{r}_1) e^{-\frac{2\pi i}{h} E_1 t},$$

$$\psi_2 = a(s_2) \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}[(\mathfrak{p}_2 \mathfrak{r}_2) - E_2 t]} = \varphi_2(\mathfrak{r}_2) \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_2 t}.$$

Die Amplituden a sind vierkomponentige Größen, welche die Richtung des Spins bestimmen, zu jedem Wert von $\mathfrak{p}_1$ gehören zwei Eigenlösungen [1]) entsprechend den beiden verschiedenen Werten der Spinvariablen s_1, wir denken uns die Eigenfunktionen im Sinne kontinuierlicher Eigenwerte (pro $\mathfrak{p}_1$) normiert. Entsprechendes gilt für das Teilchen 2. Es sei der Anfangszustand des Totalsystems durch $(s_1^0\, \mathfrak{p}_1^0,\ s_2^0\, \mathfrak{p}_2^0)$ charakterisiert. Wegen der Wechselwirkung gibt es eine gewisse Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zu einem Zustand $(s_1'\, \mathfrak{p}_1',\ s_2'\, \mathfrak{p}_2')$. Diese Wahrscheinlichkeit berechnen wir im Anschluß an die Bemerkungen des vorigen Paragraphen in einer Weise, die mit der von Klein [2]) benutzten Methode zur Ermittlung der Ausstrahlung eines Atoms gewisse Ähnlichkeit hat. Wir bilden die dem Übergang $(s_1^0\, \mathfrak{p}_1^0) \to (s_1'\, \mathfrak{p}_1')$ des Teilchens 1 entsprechende Ladungs- und Stromdichte

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= -e_1 \bar{a}_1' a_1^0 \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}[(\mathfrak{p}_0' - \mathfrak{p}_1', \mathfrak{r}) - (E_1^0 - E_1')t]}, \\ \mathfrak{J} &= e_1 \bar{a}_1' \boldsymbol{\alpha}^{(1)} a_1^0 \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}[(\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1', \mathfrak{r}) - (E_1^0 - E_1')t]}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die Komponenten des Vektors $\boldsymbol{\alpha}^{(1)}$ sind die Diracschen Strommatrizen, und a_1^0, a_1' stehen als Abkürzung für $a(s_1^0)$, $a(s_1')$. Die zugehörigen Potentiale $\varphi, \mathfrak{A}$ bestimmen sich aus den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\varphi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} &= -4\pi\varrho, \\ \Delta\mathfrak{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{A}}{\partial t^2} &= -\frac{4\pi \mathfrak{J}}{c}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

[1]) Wir sehen hier ab von den Lösungen mit negativer Energie.
[2]) O. Klein, ZS. f. Phys. **41**, 407, 1927.

Bei den durch (2) gegebenen Ausdrücken für ϱ und $\mathfrak{J}$ lassen sich diese Gleichungen unmittelbar lösen, und zwar wird

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= -\frac{h^2 e_1}{\pi} \cdot \frac{\overline{a_1'}\, a_1^0 \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}[(\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1', \mathfrak{r}) - (E_1^0 - E_1')t]}}{|\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1'|^2 - \left(\frac{E_1^0 - E_1'}{c}\right)^2}, \\ \mathfrak{A} &= \frac{h^2 e_1}{\pi} \cdot \frac{\overline{a_1'}\, \boldsymbol{\alpha}^{(1)} a_1^0 \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}[(\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1', \mathfrak{r}) - (E_1^0 - E_1')t]}}{|\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1'|^2 - \left(\frac{E_1^0 - E_1'}{c}\right)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Wir haben jetzt den Einfluß dieser Potentiale auf das Teilchen 2 zu berechnen, und zwar behandeln wir φ und $\mathfrak{A}$ als Störung.

Die Diracsche Gleichung für dieses Teilchen lautet:

$$\left\{\frac{ih}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t} - \frac{ich}{2\pi}(\boldsymbol{\alpha}^{(2)}, \operatorname{grad}) + \varrho_3 m_2 c^2\right\} \psi = -\{e_2 \varphi + e_2(\boldsymbol{\alpha}^{(2)}, \mathfrak{A})\}\, \psi.$$

Die Störungsfunktion $-e_2[\varphi + (\boldsymbol{\alpha}^{(2)}, \mathfrak{A})]$ enthält nach (4) den Faktor $e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_1^0 - E_1')t}$, hat also die Form $U(\mathfrak{r}) \cdot e^{-2\pi i \nu t}$, wo

$$\left.\begin{aligned} \nu &= \frac{E_1^0 - E_1'}{h} \\ \text{und} \\ U(\mathfrak{r}) &= \frac{h^2 e_1 e_2}{\pi} \cdot \frac{\overline{a_1'}\, a_1^0 - (\boldsymbol{\alpha}^{(2)}, \overline{a_1'}\, \boldsymbol{\alpha}^{(1)} a_1^0)}{|\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1'|^2 - \left(\frac{E_1^0 - E_1'}{c}\right)^2} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1', \mathfrak{r})} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

von t unabhängig ist. Nach wohlbekannten Formeln der Störungstheorie (die Rechnungen verlaufen formal ganz wie beim Photoeffekt) erhalten wir in erster Näherung für die Anzahl der Übergänge pro Zeiteinheit, bei welchen das Teilchen 2 unter Einfluß dieser Störung vom Zustand $(s_2^0 \mathfrak{p}_2^0)$ in einen Zustand zwischen $(s_2' \mathfrak{p}_2')$ und $(s_2', \mathfrak{p}_2' + d\mathfrak{p}_2')$ übergeht,

$$\frac{4\pi^2}{h}\left|\int \overline{\varphi_2'(\mathfrak{r}_2)}\, U(\mathfrak{r}_2)\, \varphi_2^0(\mathfrak{r}_2)\, d\tau_2\right|^2 \delta(h\nu + E_2^0 - E_2') \cdot d\mathfrak{p}_{2x}'\, d\mathfrak{p}_{2y}'\, d\mathfrak{p}_{2z}'. \tag{6}$$

Das δ-Symbol bedeutet die Diracsche Deltafunktion, und die Größen $\varphi_2^0(\mathfrak{r}_2)$ $\varphi_2'(\mathfrak{r}_2)$ sind die Eigenfunktionen (ohne den Zeitfaktor) des Teilchens 2 im Anfangs- und im Endzustand, also im Falle freier Teilchen

$$\left.\begin{aligned} \varphi_2^0 &= a_2^0 e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}_2^0, \mathfrak{r}_2)}, \\ \varphi_2' &= a_2' e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}_2', \mathfrak{r}_2)}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die Größe (6) multipliziert mit dp'_{1x}, dp'_{1y}, dp'_{1z} müssen wir dann deuten als die Anzahl der Übergänge pro Zeiteinheit, bei welchen das Teilchen 1 vom Zustand $(s_1^0 p_1^0)$ in einen Zustand zwischen $(s'_1 p'_1)$ und $(s'_1, p'_1 + dp'_1)$ und gleichzeitig das Teilchen 2 vom Zustand $(s_2^0 p_2^0)$ in einen Zustand zwischen $(s'_2 p'_2)$ und $(s'_2, p'_2 + dp'_2)$ übergehen. Für diese Anzahl erhalten wir also, unter Benutzung von (5)

$$\frac{4\pi^2}{h}|\Phi|^2 \delta(E_1^0 + E_2^0 - E'_1 - E'_2)\, dp'_{1x}\, dp'_{1y}\, dp'_{1z} \cdot dp'_{2x}\, dp'_{2y}\, dp'_{2z} \qquad (8)$$

mit

$$\Phi = \frac{e_1 e_2 \cdot h^2}{\pi} \int \frac{\overline{\varphi'_2(\tau_2)}}{} \frac{\overline{a'_1} a_1^0 - (\alpha^{(2)}, \overline{a'_1} \alpha^{(1)} a_1^0)}{|p_1^0 - p'_1|^2 - \left(\frac{E_1^0 - E'_1}{c}\right)^2} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(p_1^0 - p'_1, \tau_2)} \cdot \varphi_2^0(\tau_2)\, d\tau_2. \qquad (9)$$

Die Deltafunktion in (8) sorgt für die Erhaltung der Energie, setzen wir in (9) die Ausdrücke (7) ein, so sehen wir, daß im Falle freier Teilchen auch der Impulssatz gilt[1]), denn nach dem Fouriertheorem ist

$$\int e^{\frac{2\pi i}{h}(p_1^0 + p_2^0 - p'_1 - p'_2, \tau_2)}\, d\tau_2 = h^3 \delta(p_1^0 + p_2^0 - p'_1 - p'_2), \qquad (10)$$

so daß

$$\Phi = \frac{e_1 e_2 \cdot h_2}{\pi} \cdot \frac{(\overline{a'_2} a_2^0)(\overline{a'_1} a_1^0) - (\overline{a'_2} \alpha^{(2)} a_2^0, \overline{a'_1} \alpha^{(1)} a_1^0)}{|p_1^0 - p'_1|^2 - \left(\frac{E_1^0 - E'_1}{c}\right)^2} \cdot h^3 \cdot \delta(p_1^0 + p_2^0 - p'_1 - p'_2). \qquad (9')$$

Der Ausdruck (9') zeigt, daß der Ausdruck (8) für die Anzahl der betrachteten Übergänge symmetrisch ist in den beiden Teilchen, d. h. in den Indizes 1 und 2, was man natürlich fordern muß[2]). Weiter erkennt man ohne weiteres, daß das benutzte Verfahren relativistisch invariant ist. Die Größen $\overline{a'_1} \alpha_x^{(1)} a_1^0$, $\overline{a'_1} \alpha_y^{(1)} a_1^0$, $\overline{a'_1} \alpha_z^{(1)} a_1^0$, $\overline{a'_1} a_1^0$ transformieren sich bei Lorentztransformationen wie die kovarianten Komponenten eines Vierervektors, ebenso die Größen, die daraus entstehen, wenn man den Index 1 durch den Index 2 ersetzt. Der Zähler in (9') ist also das skalare Produkt zweier Vierervektoren, also invariant. Ebenso bilden die Größen $p_{1x}^0 - p'_{1x}$, $p_{1y}^0 - p'_{1y}$, $p_{1z}^0 - p'_{1z}$, $\frac{E_1^0 - E'_1}{c}$ die kovarianten Komponenten eines Vierervektors und der

---

[1]) Infolgedessen sind bei freien Teilchen die Übergangswahrscheinlichkeiten zu den Zuständen negativer Energie gleich Null.

[2]) Wir würden also dasselbe herausbekommen, wenn wir bei der Herleitung von (8) die Rolle der beiden Teilchen vertauscht hätten.

Nenner in (9′) also das invariante Quadrat der Länge dieses Vierervektors. Diese relativistische Invarianz wird natürlich zerstört, wenn man das Glied $\left(\frac{E_1^0 - E_1'}{c}\right)^2$ im Nenner von (9′) oder (9) fortläßt, streicht man dieses Glied, reduzieren sich die Formeln (8), (9), (9′) auf diejenigen, welche man erhält, wenn man den Stoß nach der von Gaunt[1]) aufgestellten Wellengleichung für das Zweikörperproblem behandelt; dann kann nämlich der Ausdruck (9) für Φ in folgender Form geschrieben werden [vgl. die analoge Umformung der Gleichungen (1), (1′)]:

$$\Phi = \int \overline{\varphi_1'(\mathfrak{r}_1)}\ \overline{\varphi_2'(\mathfrak{r}_2)} \cdot \frac{e_1 e_2}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|}\,[1 - (\alpha^{(1)}, \alpha^{(2)})]\,\varphi_1^0(\mathfrak{r}_1)\,\varphi_2^0(\mathfrak{r}_2)\,d\tau_1\,d\tau_2,$$

also Φ hat in diesem Falle die Form

$$(s_1^0 p_1^0 s_2^0 p_2^0 | V | s_1' p_1' s_2' p_2') = \int \overline{\varphi_1'(\mathfrak{r}_1)}\ \overline{\varphi_2'(\mathfrak{r}_2)}\, V(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\,\varphi_1^0(\mathfrak{r}_1)\,\varphi_2^0(\mathfrak{r}_2)\,d\tau_1\,d\tau_2 \quad (11)$$

mit

$$V = \frac{e_1 e_2}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|}\,[1 - (\alpha^{(1)}, \alpha^{(2)})],$$

das ist eben der von Gaunt benutzte Ansatz für die Wechselwirkung zweier Teilchen. Das erste Glied $\frac{e_1 e_2}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|}$ ist die elektrostatische Wechselwirkung, das zweite $\frac{e_1 e_2}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|}(\alpha^{(1)}, \alpha^{(2)})$ ist die Spinwechselwirkung. Das Streichen des erwähnten Gliedes in (9) bedeutet offenbar, daß man von der Retardation absieht. Der Einfluß der Retardation ist aber in den meisten Fällen von derselben Größenordnung wie die Spinwechselwirkung, sehen wir auch von letzterer und von der Veränderlichkeit der Masse mit der Geschwindigkeit ab, gehen alle Formeln in diejenigen der Bornschen Theorie über.

Im allgemeinen (bei Berücksichtigung der Retardation) läßt sich der Ausdruck (9) für Φ nicht mehr in der Form (11) darstellen, also in diesem Falle kann man nicht mehr die Wechselwirkung zwischen den Teilchen als (einfache) Funktion der Koordinaten und Spinmatrizen dieser Teilchen darstellen, was wohl auch zu erwarten war. Dagegen kann man noch immer, wenn man will, die Größen Φ als die Matrixelemente der Wechselwirkungsenergie in der Impulsdarstellung ansehen.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 513, 1929. Diese Behandlung ist von Hugh C. Wolfe, Phys. Rev. (2) **37**, 591, 1930, durchgeführt, am selben Ort behandelt er auch den Stoß nach dem Breitschen Ansatz, die so erhaltenen Ausdrücke sind aber auch nicht relativistisch invariant.

Wir betrachten jetzt den Fall, wo $\mathfrak{p}_2^0 = 0$ und $\mathfrak{p}_1^0$ in Richtung der positiven Z-Achse liegt und führen im $\mathfrak{p}_1'$-Raum polare Koordinaten $p_1' = |\mathfrak{p}_1'|$, Θ, φ ein mit dieser Richtung als Polarachse, dann ist

$$d\mathfrak{p}_{1x}' d\mathfrak{p}_{1y}' d\mathfrak{p}_{1z}' = p_1'^2 dp_1' \cdot \sin\Theta d\Theta d\varphi = p_1' \frac{E_1'}{c^3} dE_1' \sin\Theta d\Theta d\varphi.$$

Wenn wir dies in (8) einführen, und über E_1' und den ganzen $\mathfrak{p}_2'$-Raum integrieren und ferner über s_1' und s_2' summieren, erhalten wir die totale Anzahl der Teilchen 1, welche pro Zeiteinheit in den Raumwinkel $d\Theta d\varphi$ mit den Polarwinkeln Θ, φ gestreut werden. Wegen (10) ist

$$\int d\mathfrak{p}_{2x}'' d\mathfrak{p}_{2y}' d\mathfrak{p}_{2z}' \left| \int e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}_1^0 + \mathfrak{p}_2^0 - \mathfrak{p}_1' - \mathfrak{p}_2', \tau_2)} d\tau_2 \right|^2 = h^3 \int d\tau_2 = h^3 V,$$

wo V das unendliche Volumen des r_2-Raumes ist, wir erhalten also für diese Anzahl den Ausdruck

$$\frac{4\pi^2 p_1' E_1'}{hc^2} \left(\frac{e_1 e_2 h^2}{\pi}\right)^2 \sum_{s_1' s_2'} \left| \frac{(\overline{a_2'} a_2^0)(\overline{a_1'} a_1^0) - (\overline{a_2'} \alpha^{(2)} a_2^0, \overline{a_1'} \alpha^{(1)} a_1^0)}{|\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1'|^2 - \left(\frac{E_1^0 - E_1'}{c}\right)^2} \right|^2 \cdot h^3 V \cdot \sin\Theta d\Theta d\varphi, \quad (12)$$

wo die Größen $\mathfrak{p}_1'$, E_1', $\mathfrak{p}_2'$, E_2' in diesem Ausdruck die Werte haben, welche aus dem Energie- und Impulssatz folgen. Wir interessieren uns nur für den (differentiellen) Wirkungsquerschnitt; den erhalten wir, wenn wir (12) mit $V \cdot \overline{a_2^0} a_2$ und mit $-c\,\overline{a_1^0} \alpha_z^{(1)} a_1^0$ dividieren. ($\overline{a_2^0} a_2^0 \cdot V$ ist die Anzahl der Streukörper 2 und $-c\,\overline{a_1^0} \alpha_z^{(1)} a_1^0$ ist die Anzahl der Teilchen 1, welche in dem einfallenden Strahl pro Zeiteinheit die Flächeneinheit durchqueren.) Dann fällt das unendliche Volumen V aus, und wir erhalten für den Wirkungsquerschnitt

$$\frac{4 p_1' E_1' h^6 e_1^2 e_2^2}{c^2} \sum_{s_1' s_2'} (s_1^0 s_2^0 \mathfrak{p}_1^0 | A | s_1' s_2' \mathfrak{p}_1') \cdot \sin\Theta d\Theta d\varphi \quad (13)$$

mit

$$(s_1^0 s_2^0 \mathfrak{p}_1^0 | A | s_1' s_2' \mathfrak{p}_1') = \frac{|(\overline{a_2'} a_2^0)(\overline{a_1'} a_1^0) - (\overline{a_2'} \alpha^{(2)} a_2^0, \overline{a_1'} \alpha^{(1)} a_1^0)|^2}{\left|\,|\mathfrak{p}_1^0 - \mathfrak{p}_1'|^2 - \left(\frac{E_1^0 - E_1'}{c}\right)^2\right|^2 (\overline{a_2^0} a_2^0)(-c\, a_1^0 \alpha_z^{(1)} a_1^0)}.$$

Sind der einfallende Strahl und die Gesamtheit der Streukörper unpolarisiert, muß man in (13) noch über die beiden Werte von s_0' und s_2^0 summieren und ein Viertel dieser Summe nehmen.

Dies alles gilt in dem Falle, wo die beiden Teilchen verschieden sind. Sind die Teilchen vollkommen gleich, z. B. Elektronen, muß man noch den Austausch mit berücksichtigen, dies kann in gewöhnlicher Weise ge-

schehen. Die Rechnungen[1]) können exakt durchgeführt werden, geben aber im allgemeinen Falle ziemlich komplizierte Ausdrücke, wir beschränken uns daher auf zwei Spezialfälle:

I. Die Geschwindigkeit v der einfallenden Elektronen liegt in dem Bereich, wo man nach $\beta = v/c$ entwickeln kann.

II. v ist so groß, daß die Größe $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ sehr groß gegen Eins ist.

I. Im ersten Falle ergibt die Rechnung, wenn wir höhere Glieder als β^2 in der Entwicklung vernachlässigen, für den Wirkungsquerschnitt den Ausdruck

$$dQ(\Theta) = \frac{e^4 \sin 2\Theta \cdot 2\, d\Theta\, d\varphi}{m^2 v^4} \left\{ \frac{1}{\sin^4 \Theta} + \frac{1}{\cos^4 \Theta} - \frac{1}{\sin^2 \Theta \cos^2 \Theta} - \frac{\beta^2}{4} \left[\frac{4}{\sin^4 \Theta} + \frac{3}{\cos^4 \Theta} - \frac{2}{\sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta} - \frac{5}{\cos^2 \Theta} \right] \right\}. \quad (14)$$

Genau denselben Ausdruck erhält man in dieser Näherung nach der Breitschen Gleichung (vgl. Wolfe, l. c.). Es sei bemerkt, daß die Formel von Wolfe mit $\frac{[2 + (\gamma - 1)\sin^2 \Theta]^2}{2 \cdot [\gamma(\gamma+1)\sin^2 \Theta + 2\cos^2 \Theta]}$, also, wenn man nur Größen erster Ordnung in β^2 berücksichtigt, mit dem Faktor $1 - \frac{\beta^2 \sin^2 \Theta}{4}$ zu multiplizieren ist. Wolfe führt nämlich zur Charakterisierung der stationären Zustände des Totalsystems die Größen $W' = E_1' + E_2'$, Θ, φ und $\mathfrak{P}' = \mathfrak{p}_1' + \mathfrak{p}_2'$ ein, während wir die Größen E_1', Θ, φ, $\mathfrak{p}_2'$ benutzen, das gibt einen Unterschied in der Funktionaldeterminante, der durch den erwähnten Faktor gegeben ist; dann integriert er über W' und $\mathfrak{P}'$, statt über E_1' und $\mathfrak{p}_2'$, was offenbar nur im Grenzfall der nichtrelativistischen Mechanik einen einfachen Sinn hat, in diesem Grenzfall wird der erwähnte Korrektionsfaktor gleich 1. Bis auf Größen der Ordnung β^2 stimmt also der Breitsche Ansatz mit unserem Resultat überein, für Glieder höherer Ordnung ist dies nicht mehr der Fall (vgl. unter II), was man auch erwarten mußte, da die Herleitung der Breitschen Gleichung darauf basiert ist, daß man die Bewegungsgleichungen des Zweikörperproblems in Hamiltonscher Form schreiben kann, und dies gelingt bekanntlich nur, wenn man höhere Glieder in β^2 vernachlässigt.

[1]) Sie verlaufen ganz wie bei Wolfe (l. c.), der Unterschied liegt nur in dem Ausdruck für die Matrixelemente der Wechselwirkung, welche in unserem Falle durch die Größen (9) gegeben sind.

(14) ist die Verallgemeinerung einer Formel von Mott[1]), welche den Austausch, aber nicht die Relativität berücksichtigt. In dem Gebiet, wo unsere Näherung überhaupt genügt, ist $\frac{e^2}{\hbar v} \ll 1$, und die Mottsche Formel stimmt dann mit (14) überein, wenn wir in letzterer das Glied mit dem Faktor β^2 vernachlässigen. Bilden wir das Verhältnis F zwischen (14) und dem klassischen Ausdruck

$$\frac{e^4 \sin 2\Theta \cdot 2 d\Theta\, d\varphi}{m^2 v^4} \left\{ \frac{1}{\sin^4 \Theta} + \frac{1}{\cos^4 \Theta} \right\},$$

erhalten wir

$$F = A(\Theta) + B(\Theta),$$

$$A(\Theta) = (1-\beta^2)\left(1 - \frac{\sin^2\Theta \cos^2\Theta}{\sin^4\Theta + \cos^4\Theta}\right) - \frac{3\beta^2}{2} \frac{\sin^2\Theta \cos^2\Theta}{\sin^4\Theta + \cos^4\Theta},$$

$$B(\Theta) = \frac{\beta^2}{4} \frac{\sin^2\Theta\,(1 + 3\sin^2\Theta\cos^2\Theta)}{\sin^4\Theta + \cos^4\Theta}.$$

Die Symmetrie um $\Theta = \pi/4$, welche die Größe F nach den Mottschen Rechnungen besitzt, geht also im relativistischen Falle verloren, da wohl $A(\Theta)$, aber nicht $B(\Theta)$ symmetrisch ist. Das Minimum, welches nach Mott im Symmetriepunkt $\Theta = \pi/4$ vorhanden sein soll, ist hier gegen kleinere Θ verschoben. Diese Asymmetrie ist schon beträchtlich, wenn β^2 z. B. gleich $^1/_3$ ist; das entspricht einer Geschwindigkeit von etwa 120000 Volt, der Effekt sollte also wohl experimentell nachweisbar sein.

II. In diesem Falle erhalten wir für Ablenkungswinkel Θ, welche der Bedingung $\sin^2\Theta \gg 1/\gamma$ genügen:

$$dQ(\Theta) = \frac{e^4 \sin 2\Theta \cdot d\Theta\, d\varphi}{m^2 c^4 \cdot 4} \{\mathrm{tg}^4\Theta + \mathrm{tg}^2\Theta\}, \tag{15}$$

während die Breitsche Gleichung im selben Gebiet

$$dQ(\Theta) = \frac{e^4 \sin 2\Theta \cdot d\Theta\, d\varphi}{m^2 c^4 \cdot 4} \{\mathrm{tg}^4\Theta + \mathrm{tg}^2\Theta \cdot \sin^4\Theta\}$$

ergibt (vgl. Wolfe, l. c.). Die Abhängigkeit vom Winkel ist also nach (15) wesentlich anders als für langsamere Elektronen. Dieser extreme Fall läßt sich wohl zurzeit nicht durch künstlich beschleunigte Elektronen erreichen, da eine Geschwindigkeit von 100 Millionen Volt nötig wäre,

[1]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 259, 1930.

um γ auf die Größenordnung 100 zu bringen, er dürfte aber bei den Nordlicht erzeugenden Elektronen und bei den Korpuskularstrahlen, welche die Höhenstrahlung begleiten, realisiert sein. Die Formel (15) wäre also bei der Berechnung der Bremsung und Streuung dieser Strahlung anzuwenden, worauf ich später zurückzukommen hoffe.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. N. Bohr für sein stetiges Interesse herzlich danken; weiter bin ich auch Herrn L. Landau für einige für das Zustandekommen dieser Arbeit ganz wesentliche Bemerkungen zu großem Dank verpflichtet.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik, Mai 1931.

Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus.

III. Teil.

Von **J. Dorfman, R. Jaanus, K. Grigorow** und **M. Czernichowski** in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1931.)

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst ein Zeichenfehler der früheren [I. und II. Teil[1])] thermoelektrischen Messungen korrigiert. Die dort gezogenen Schlüsse über die Natur der Elementarmagnete im Ni-Metall werden dadurch unsicher. Weiter wird hier über analoge thermoelektrische Messungen an Fe berichtet. Der Sprung des Thomsonkoeffizienten im Fe beim Curiepunkt geht in derselben Richtung wie im Ni vor sich, er ist hier aber der absoluten Größe nach viel kleiner als im Ni. Es werden einige Deutungsmöglichkeiten des Effektes diskutiert. Es ergibt sich, daß die thermoelektrische Methode noch keine sichere Auskunft über die Natur der Elementarmagnete liefern kann.

Einleitung. Im I. und II. Teil der vorliegenden Arbeit war die folgende Frage in Angriff genommen: „Welches Elektron (Spin) ist für die Erscheinungen des Ferromagnetismus verantwortlich, ist es im Metallion gebunden oder wandert es umher wie ein Leitungselektron, oder spielen Elektronen beider Art zugleich die Rolle der Elementarmagnetchen?"

Um die Frage zu beantworten, war der folgende Weg eingeschlagen. Experimentell wurde die Änderung der Thermokraft eines Ferromagnetikums A gegenüber einem nicht ferromagnetischen Metall B untersucht. Aus diesen Messungen wurde auf Grund der aus der Theorie von W. Thomson hergeleiteten Gleichung

$$T\frac{d^2E}{dT^2} = C_{e\,A} - C_{e\,B}, \tag{1}$$

die Änderung der sogenannten „spezifischen Wärme der Elektronen" $C_{e\,A}$ beim Curiepunkt erschlossen. Das Problem der Arbeit lief somit auf die Frage hinaus, ob $C_{e\,A}$ beim Curiepunkt den von der Theorie für die spezifische Wärme der Elementarmagnetchen geforderten Gang zeigt. Und es war zu entscheiden, ob der bei den Ferromagnetika kalorimetrisch beobachtete Gang der spezifischen Wärme $C_{a\,A}$ (pro Atom) durch die Änderung

[1]) J. Dorfman u. R. Jaanus, ZS. f. Phys. **54**, 277, 1929; weiter als I bezeichnet; J. Dorfman u. I. Kikoin, ebenda **54**, 289, 1929; weiter als II bezeichnet.

der $C_{e\,A}$ (pro Leitungselektron) erklärt werden könnte oder nicht. Da die spezifische Wärme $C_{a\,A}$ beim Curiepunkt einen Sprung $\Delta C_{a\,A}$ erleidet, wurde unmittelbar $\Delta C_{e\,A}$ gesucht und mit $\Delta C_{a\,A}$ verglichen.

Diesen Messungen und den aus ihnen gezogenen wichtigen Folgerungen lag natürlich die Annahme zugrunde, daß die Gleichung (1) richtig sei, daß also die empirisch aus d^2E/dT^2 erschlossenen C_e tatsächlich die spezifischen Wärmen der Leitungselektronen wiedergeben. Diese Annahme hatte keine genügende theoretische Begründung, da die Thomsonsche Theorie die thermoelektrischen Prozesse wie reversible Prozesse im Leiterkreis behandelt, während in Wirklichkeit diese Forderung nicht erfüllt wird. Es schien uns aber, daß die Verhältnisse, die einem reversiblen Prozeß entsprechen, experimentell angenähert erfüllt werden könnten. Zunächst (I) wurde Ni studiert, und wir erhielten für $\Delta C_{e\,\mathrm{Ni}}$ einen Wert, der dem $\Delta C_{a\,\mathrm{Ni}}$ quantitativ sehr nahe lag. Aus diesem Resultat wurde dann der Schluß gezogen, daß die Leitungselektronen allein für den Ferromagnetismus des Ni verantwortlich seien. Im II. Teil wurden dann einige theoretische Folgerungen ausgewertet.

Prof. Borelius (Stockholm) machte uns aber brieflich darauf aufmerksam (wofür wir ihm hier unseren herzlichsten Dank aussprechen möchten), daß die Auswertung unserer experimentellen Resultate mit einem Zeichenfehler behaftet sei. Betrachtet man nämlich genau die Richtungen der Thermoströme, so sieht man tatsächlich, daß unser $\Delta C_{e\,\mathrm{Ni}}$ das entgegengesetzte Vorzeichen hat gegenüber dem $\Delta C_{a\,\mathrm{Ni}}$. Damit ist natürlich gesagt, daß die theoretischen Folgerungen, die von uns aus den Messungen gezogen wurden, ihren festen Grund verloren haben, was eigentlich das umgekehrte Zeichen bedeuten soll, bleibt augenblicklich noch vollständig unklar. Wir wollen weiter unten auf diese Frage noch zurückkommen. Der Grund für dieses scheinbare Paradoxon liegt allerdings sicher in der Ungültigkeit der Thomsonschen Theorie und folglich der Gleichung (1).

Da aber die absolute Größe von $\Delta C_{e\,\mathrm{Ni}}$ sonderbarerweise mit der von der ursprünglichen Theorie des Ferromagnetismus geforderten genau übereinstimmte, war es doch interessant, noch irgendein anderes Ferromagnetikum der Untersuchung zu unterziehen. In der vorliegenden Arbeit wird über die thermoelektrischen Messungen an Fe berichtet.

Die Versuchsanordnung und die Fehlerquellen. Es wurden zwei experimentelle Anordnungen ausprobiert. Zunächst versuchten wir Fe in einer Apparatur zu studieren, die der in I. beschriebenen vollständig analog ist. Da aber die Temperaturen, die hier angewandt werden mußten, 900° er-

reichen sollten, unterschied sich diese Apparatur von der beim Ni angewandten in folgendem: 1. die Thermoelemente, die uns die Temperatur jetzt angeben sollten, waren nicht mehr Cu-Konstanten, sondern Pt/Pt Rh; 2. die Klötze, in denen die Lötungen eingebettet waren, bestanden aus Ni statt des früher angewandten Cu, und 3. das Gefäß war aus Quarz.

Die Thermoelemente waren in den Ni-Klötzen zwischen dünnen Glimmerplättchen mit Schrauben eingepreßt. Die Arbeit mit dieser Apparatur zeigte aber folgende Nachteile:

1. Bei höheren Temperaturen machte sich die elektrische Leitfähigkeit des Glimmers schon bemerkbar, wodurch ein Nebenschluß zu den Lötstellen eintrat.

2. Das geeichte Pt/Pt Rh-Thermoelement, wie auch die Pt-Drähte wurden von irgendwelchen Substanzen im höchsten Vakuum angegriffen und änderten fortwährend ihre thermoelektrischen Konstanten.

3. Alle möglichen strukturellen und chemischen Ungleichmäßigkeiten der Fe-, Pt- und Pt Rh-Drähte machten sich bei so hohen Temperaturen stark bemerkbar.

4. Die Wärmeleitfähigkeit des Glimmers genügte nicht, die Temperaturdifferenzen zwischen den entsprechenden Fe/Pt- und Pt/Pt Rh-Lötstellen auszugleichen; sie betrugen einige Grad und änderten sich fortwährend mit der Temperatur. Deshalb war von einer genauen Temperaturmessung der Lötstellen nicht zu reden.

Um alle diese Fehlerquellen zu vermeiden, wurde nach einigen Versuchen eine neue Apparatur konstruiert die in der Fig. 1 dargestellt ist. Wie man sieht, verzichteten wir hier von Anfang an auf die Möglichkeit, kleine Temperaturgradienten zwischen den Lötstellen herzustellen. Dieser kleine Temperaturgradient schien uns früher notwendig, um womöglich den Wärmestrom zu vermindern und dem reversiblen Modell nahezukommen. Jetzt erwies sich diese Maßnahme als hoffnungslos. Die zweite Lötstelle lag bei Zimmertemperatur. Auf diese Weise gewannen wir stark an Genauigkeit, denn:

a) jetzt wurde das zu untersuchende Thermoelement metallisch mit dem die Temperatur messenden Thermoelement verbunden, also die früheren waren vermieden (1);

b) die Anzahl der in hoher Temperatur befindlichen Drähte wurde auf das Doppelte erhöht, wodurch eo ipso (3) vermindert wurde;

c) statt des Pt und PtRh wurde jetzt Ni und Nichrom verwendet. Da die Messungen weit oberhalb des Curiepunktes des Ni verliefen, konnte Ni und Nichrom ohne Bedenken benutzt werden. Diese Metalle besitzen aber folgende Vorteile: erstens, daß sie viel stabiler sind als Pt und PtRh (2), zweitens, daß sie eine viel größere Thermokraft aufweisen. Das letztere Argument war von großer Bedeutung, denn die Thermokraft Fe/Pt ist viel größer als die von Pt/PtRh, d. h. daß in den vorläufigen Versuchen die Temperatur viel weniger genau gemessen werden konnte als die Thermokraft des Fe/Pt selbst. Durch die Anwendung von Ni und Nichrom wurde

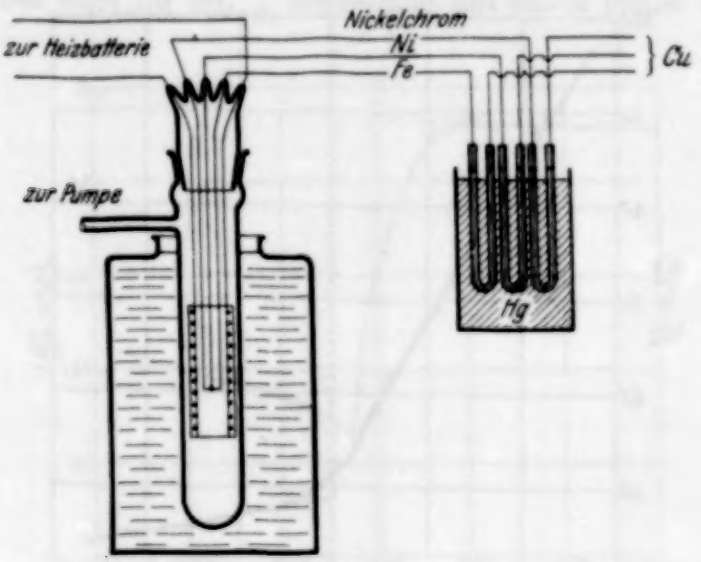


Fig. 1.

die Bedeutung dieser Fehlerquelle stark herabgesetzt, da die Thermokräfte Fe/Nichrom und Ni/Nichrom weniger weit voneinander abweichen. Zuletzt wurde hier noch eine Verbesserung eingeführt. Der Ofen wurde ins Vakuum eingebaut und wurde so konstruiert, daß er eine möglichst kleine Wärmekapazität und Wärmeabgabe hatte. Er wurde von einer kleinen Akkumulatorenbatterie gespeist, und dadurch konnte sowohl eine genügende Konstanz des Heizstromes als auch eine schnelle Einstellungsmöglichkeit erreicht werden.

Die Ofenunterlage war aus Quarz. Die Wickelung bestand aus Nichromdraht und wurde mit Asbest überdeckt.

Das Vakuumgefäß bestand aus Glas und saß in einem großen Wassertrog, um die Wirkung der Temperaturschwankungen im Zimmer zu vermindern. Das Vakuum wurde mit Hilfe von Langmuirpumpen erreicht, und der

Restdruck betrug kaum 10^{-5} mm. Es war unbedingt notwendig, ein möglichst hohes Vakuum zu haben, da die Oxydation des Eisens seine Thermokraft verändert.

Die „kalte" Lötstelle des Fe/Nichrom-Elementes befand sich in einem Thermostaten, der mit Quecksilber gefüllt und mit einem Präzisionsthermometer versehen war.

Das Ni/Nichrom-Thermoelement wurde mit einem Pt/PtRh-Element verglichen, welches von der Hauptkammer für Maße und Gewichte in Leningrad geeicht war. Die Eichung des Ni/Nichrom-Thermoelementes

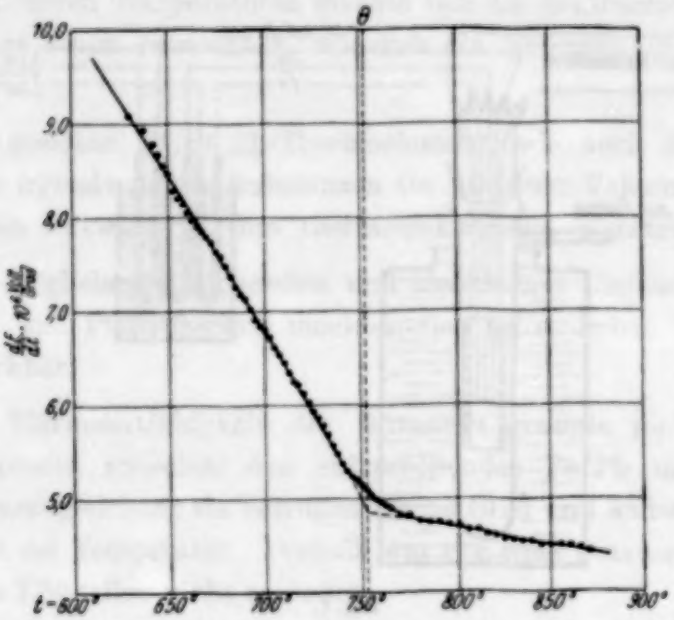


Fig. 2.

wurde vor den Versuchen vorgenommen und später zur Kontrolle, nach Abschluß aller Messungen, wiederholt.

Sowohl das $E_{\text{Fe/Nichrom}}$, als auch das entsprechende T wurden nach der Nullmethode gemessen, wobei die entsprechenden Spannungsdifferenzen mit Hilfe eines Kompensators von Hartmann & Braun und eines von der Hauptkammer für Maße und Gewichte (Leningrad) geeichten Normalelementes kompensiert wurden.

Die Versuchsergebnisse. Als Objekt der Untersuchung diente ein von der Firma W. C. Heraeus in Hanau gelieferter vakuumgeschmolzener Eisendraht von 1 mm Durchmesser.

Die thermoelektrischen Eigenschaften des Eisens wurden im Intervall zwischen 630 und 880° gemessen. Es wurde die ganze Kurve ohne abzubrechen aufgenommen.

Es wurden die Spannungsdifferenzen alle 5 Grad gemessen. Für jeden Wert des Heizstromes wurden vier Messungen ausgeführt, aus denen dann der Mittelwert berechnet wurde.

Die einzelnen E-Werte für einen bestimmten Heizstrom unterscheiden sich in der sechsten Dezimalstelle. Aus den entsprechenden E- und T-Werten wurde zunächst dE/dT berechnet und graphisch in großem Maßstab aufgezeichnet (Fig. 2). Die einzelnen dE/dT-Werte unterscheiden sich voneinander um etwa 2%. Daraus wurden jetzt die $T\frac{d^2E}{dT^2}$-Werte berechnet (Fig. 3). Der Wert für $\Delta C_{e\,\mathrm{Fe}}$ ist deshalb mit einem Fehler von nur etwa

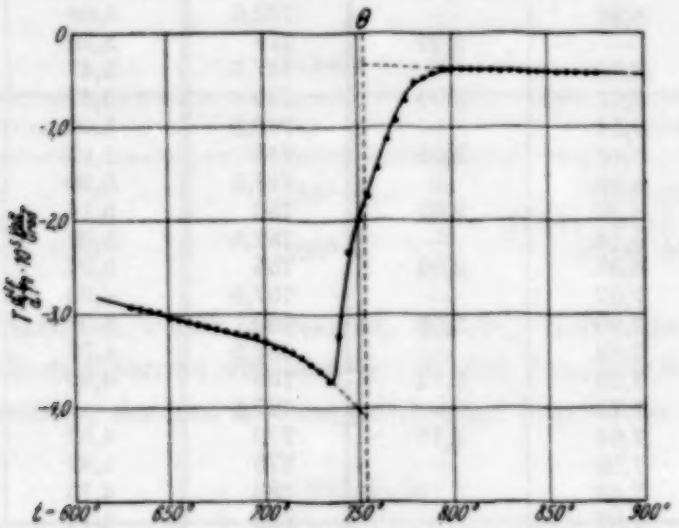


Fig. 3.

4% behaftet. Bei den ersten Messungen war die Genauigkeit noch sehr gering, und es schien uns, als ob $\Delta C_{e\,\mathrm{Fe}}$ dem $\Delta C_{e\,\mathrm{Ni}}$ ungefähr gleich sei. Sehr sorgfältige und genaue Messungen in der nächsten Nähe des Curiepunktes mit der letzten Apparaturform zeigten aber, daß $\Delta C_{e\,\mathrm{Fe}}$ mehr als dreimal kleiner ist, als $\Delta C_{e\,\mathrm{Ni}}$.

In der Tabelle 1 sind die $\frac{dE}{dT}$- und $\frac{d^2E}{dT^2}$ T-Werte für Fe-Nichrom angegeben. Der Strom geht durch die kalte Lötstelle vom Nichrom zum Eisen.

Wir erhalten somit für:

$$\Delta C_{e\,\mathrm{Fe}} = -1{,}4 \pm 0{,}05 \cdot 10^{-24}\ \text{cal/Grad pro Elektron},$$

$$\Theta = 753^\circ\,\mathrm{C} = 1026^\circ\ \text{abs.},$$

während der korrigierte Wert für das Ni

$$\Delta C_{e\,\mathrm{Ni}} = -4{,}75 \pm 0{,}4 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cal/Grad}\ \text{pro Elektron},$$

$$\Theta = 681^{\circ}\ \text{abs.}$$

lautete.

Tabelle 1.

t Grad C	$\frac{dE}{dT}$ 10^6 Volt/Grad	$-T\frac{d^2E}{dT^2}$ 10^5 Volt/Grad	t Grad C	$\frac{dE}{dT}$ 10^6 Volt/Grad	$-T\frac{d^2E}{dT^2}$ 10^5 Volt/Grad
630	9,08	2,93	727,5	5,86	—
635	—	2,95	730	5,78	3,61
637,5	8,93	—	732,5	5,68	—
640	—	2,97	735	5,56	3,73
642,5	8,78	—	737,5	5,47	—
645	8,67	2,99	740	5,37	3,24
647,5	8,54	—	742,5	5,29	—
650	8,46	3,05	745	5,23	2,34
652,5	8,28	—	747,5	5,20	—
655	8,20	3,07	750	5,14	2,00
657,5	8,14	—	752,5	5,09	—
660	8,05	3,09	755	5,04	1,75
662,5	7,97	—	757,5	4,99	—
665	7,90	3,11	760	4,96	1,45
667,5	7,85	—	762,5	4,92	—
670	7,79	3,14	765	4,90	1,14
672,5	7,73	—	767,5	—	—
675	7,64	3,16	770	4,82	0,94
677,5	7,58	—	775	4,82	0,73
680	7,48	3,19	780	4,76	0,53
682,5	7,37	—	785	4,74	0,48
685	7,26	3,21	790	4,74	0,43
687,5	7,18	—	795	4,72	0,39
690	7,12	3,23	800	4,71	0,39
692,5	7,02	—	805	4,66	0,40
695	6,91	3,25	810	4,66	0,40
697,5	6,84	—	815	4,61	0,40
700	6,80	3,31	820	4,60	0,40
702,5	6,72	—	825	4,56	0,40
705	6,61	3,37	830	4,56	0,41
707,5	6,53	—	835	4,54	0,41
710	6,45	3,39	840	4,54	0,41
712,5	6,34	—	845	4,50	0,41
715	6,24	3,41	850	4,50	0,41
717,5	6,21	—	855	4,50	0,41
720	6,12	3,47	860	4,49	0,42
722,5	6,02	—	865	4,47	0,42
725	5,93	3,54	870	4,43	0,42

Diskussion der Resultate. Die Thermokraft des Fe ist schon mehrmals studiert worden, aber die meisten Arbeiten außer denen von Burgess sind zu ungenau, um Präzisionsdaten liefern zu können. Aber auch die

Messungen von Burgess und Scott[1]) schienen uns nicht dazu geeignet zu sein, daß man daraus den ΔC_s-Wert berechne, da in ihrer Arbeit die Kurve von dE/dT als Funktion von T gerade beim Curiepunkt eine sehr kleine Zahl von experimentell aufgenommenen Punkten hat und daher bei der Auswertung von $\Delta\left(T\frac{d^2E}{dT^2}\right)$ mit einem großen Fehler behaftet ist. An demselben Mangel leiden auch die kürzlich von A. Schulze veröffentlichten Daten über das Co, so daß die hier unten angegebene Größe ΔC_s Co sehr unsicher ist.

In der Tabelle 2 sind die empirischen Ergebnisse von Burgess und die von Chevenard gemessenen unveröffentlichten Daten zum Vergleich angegeben.

Tabelle 2. Fe.

$\Delta C_s \cdot 10^{24}$ cal/Grad	σ	Verfasser
$-1{,}2$	1053° K.	(Burgess)
$-1{,}2$		(Chevenard-Weiss)[2])
$-1{,}4 \pm 0{,}05$	1026° K.	(diese Arbeit)

Es ist natürlich weiter interessant, die ΔC_s-Werte mit ΔC_a bei verschiedenen Materialien zu vergleichen. In der Tabelle 3 findet sich eine Zusammenstellung der pro Mol umgerechneten Ergebnisse.

Tabelle 3.

Metall	ΔC_s pro Mol in Grammkalorien	ΔC_a pro Mol in Grammkalorien	
Ni	$-2{,}9$ (I)	2,2 (Lapp)[3])	
Fe	$-0{,}84$ (III)	6,3 (Weiss, Piccard, Carrard)[4])	7,8 bis 8,5 (Klinkhardt)[5])
Co	$-3{,}8$ (?) (Schulze)[7])	5,5 (Göbl)[6])	

[1]) G. Burgess u. H. Scott, Sc. Pap. Bur. of Stand. **14**, 15, 1916.

[2]) Wir möchten Herrn Prof. P. Weiss unseren herzlichen Dank aussprechen für die Auswertung und briefliche Mitteilung dieser Ergebnisse.

[3]) E. Lapp, Ann. de phys. 1930.

[4]) P. Weiss, A. Piccard u. A. Carrard, Arch. sc. phys. et nat. (4) **43**, 33, 1907.

[5]) H. Klinkhardt, Ann. d. Phys. **84**, 167, 1927.

[6]) A. Göbl, Dissertation Zürich 1917.

[7]) A. Schulze, ZS. f. Metallkde. **22**, 194 u. 308, 1930.

Die Tabelle weist zwei Eigentümlichkeiten auf:

1. Das Zeichen von ΔC_v ist bei allen Ferromagnetika dem von ΔC_a entgegengesetzt.

2. Die Größenordnung von ΔC_v ist bei allen Ferromagnetika ungefähr dieselbe, aber von einer Universalität des ΔC_v, die von uns in I und II erwartet wurde, ist offenbar keine Rede.

Es zeigt sich somit, daß die von uns früher (I und II) vorgeschlagene Interpretation nicht mehr zulässig ist.

Aus den ΔC_v-Werten läßt sich in dieser Weise nicht entscheiden, inwiefern die Leitungselektronen beim Ferromagnetismus tatsächlich beteiligt sind. Diese Meinung wurde schon dem I und II gegenüber von F. Bloch, W. Pauli und R. Peierls geäußert.

E. Stoner hatte versucht, unsere Ergebnisse in der entgegengesetzten Weise zu interpretieren[1]). Er glaubt, daß das magnetische Moment eines Ions im Fe-, Co- oder Ni-Metall durch die fehlenden Elektronenspins (die das Ion bis zur abgeschlossenen Struktur erfüllen würden) gegeben sei. Er behauptet, daß das negative Vorzeichen beim ΔC_v seine Meinung rechtfertigt.

Sein Gedankengang ist der folgende. Jedes Ion hat Z Elektronen in der unvollendeten Schale. Es fehlen ihm z' Elektronen bis zur Vollendung. Nun behauptet Stoner, daß ΔC_v, welches aus den thermoelektrischen Ergebnissen erschlossen wird, deshalb ein negatives Zeichen hat, weil es den Sprung der spezifischen Wärme eines der z' Elektronen wiedergibt und weil die Zufügung eines Elektrons den Ferromagnetismus verringern soll. Es ist uns völlig unklar, weshalb sich ΔC_v auf eines der z' abwesenden Elektronen beziehen kann, denn die Leitungselektronen scheinen mit den z' Elektronen nichts Gemeinsames zu haben. Stoner kommt auf Grund seiner Betrachtungen zu folgender Behauptung:

$$\Delta C_a = -Z' \Delta C_v.$$

Diese Gleichung ist allerdings durch eine unnatürliche Verzahnung der klassischen Theorie mit der Sommerfeldschen Theorie gewonnen worden.

Es scheint uns, daß dieser Ausdruck weder theoretisch noch experimentell begründet werden kann. Wollte man nämlich mit Hilfe der Stoner-

[1]) E. Stoner, Nature 125, 973, 1930; Proc. Leeds Phil. Soc. 2, 149, 1931.

schen Theorie Z' aus den empirischen Daten berechnen, so würden sich folgende Z'-Werte ergeben:

	$\frac{\Delta C_a}{\Delta C_e} = Z'$
Fe	9,3 bis 10,5
Ni	0,76

Da in der ganzen Eisenfamilie überhaupt nur 10 Elektronen die Schale der dreiquantigen Elektronen allmählich ausfüllen, ist das angebliche Fehlen von allen 10 Elektronen im Fe (26) höchst unwahrscheinlich. Dabei sollte das Fe-Atom im Metall doch als ein edelgasförmiges Ion existieren, d. h. es sollten also dazu 8 Elektronen als freie Leitungselektronen im Metall umherwandern. Andererseits müßten sich nach der Stonerschen Auffassung die Sättigungswerte (pro Mol) der Metalle Fe und Ni wie die angeblichen Z'-Werte verhalten: also wie etwa $10 : 0{,}8 = 13$, während sie sich in Wirklichkeit wie $11 : 3 = 3{,}7$ verhalten. Aus allen diesen Gründen muß, unserer Meinung nach, die Stonersche Auffassung vollständig abgelehnt werden.

Es scheint also bisher noch keine theoretische Interpretation vorhanden zu sein, die die beobachteten Zeichen- und Zahlenrelationen zwischen ΔC_a und ΔC_e erklären könnte. Auf empirischem Wege können aber beim Fe und Ni (wo die ΔC_a und die ΔC_e-Werte besonders genau gemessen worden sind) folgende Regelmäßigkeiten aufgestellt werden:

$$\frac{\Delta C_{a\,\mathrm{Fe}}}{\Delta C_{a\,\mathrm{Ni}}} \cong -\frac{\Delta C_{e\,\mathrm{Ni}}}{\Delta C_{e\,\mathrm{Fe}}},$$

$$\frac{\Delta C_{a\,\mathrm{Fe}}}{\Delta C_{a\,\mathrm{Ni}}} = 3{,}55 \text{ bis } 3{,}85, \quad -\frac{\Delta C_{e\,\mathrm{Ni}}}{\Delta C_{e\,\mathrm{Fe}}} = 3{,}45 \text{ bis } 3{,}9.$$

Zugleich sei bemerkt, daß die Sättigungswerte sich wie

$$\frac{\sigma_{\mathrm{Fe}}}{\sigma_{\mathrm{Ni}}} = \frac{11}{3} = 3{,}7$$

verhalten.

Es scheint weiter aus den magnetischen Daten oberhalb des Curiepunktes zu folgen, daß die Anzahl n der magnetisch wirkenden Spins beim Fe $n \cong 4$, beim Ne $n \cong 1$ beträgt[1]), also $\frac{n_{\mathrm{Fe}}}{n_{\mathrm{Ni}}} \cong 4$, und etwa $\frac{\Delta C_{e\,\mathrm{Ni}}}{\Delta C_{e\,\mathrm{Fe}}} = -\frac{n_{\mathrm{Fe}}}{n_{\mathrm{Ni}}}$; weshalb gerade dieser Zusammenhang zwischen den n und den

[1]) Vgl. meinen Vortrag auf dem Solvaykongreß 1930.

ΔC_e besteht, bleibt unbekannt. Vielleicht beruht er sogar auf einem sonderbaren Zufall. Erst eine befriedigende Theorie der Thermoelektrizität wird dieses Rätsel einmal lösen können. A. Sommerfeld hatte eine Theorie der Thermoelektrizität entwickelt, die auf der Auffassung eines freien Fermigases der Leitungselektronen beruht. Frank hat die Theorie dann weiter ausgearbeitet, indem er die verschiedenen thermoelektrischen Konstanten nach den Versuchsbedingungen (unter denen sie gemessen werden) sorgfältig klassifiziert. Leider widerspricht aber diese Theorie den empirischen Tatsachen selbst bei den sogenannten normalen Metallen, wie Ag, Cu oder Au. Die von A. Sommerfeld behauptete Gültigkeit der Theorie des Thomsoneffektes für diese „normalen" Metalle beruht unglücklicherweise auf einem Zeichenfehler.

Das beobachtete C_e bei Au, Ag und Cu ist zwar von derselben Größenordnung, wie die Theorie behauptet, ist aber *negativ*. Also tritt hier ein ähnliches Paradoxon auf, wie das von uns beobachtete bei den Ferromagnetika. Es ist aber kaum daran zu zweifeln, daß die Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen der ferromagnetischen Metalle viel komplizierter sein muß, als die der normalen Metalle, und daß die Sommerfeldsche Theorie hier wahrscheinlich längst nicht mehr ausreichen kann.

P. Ehrenfest und A. J. Rutgers[1]) haben endgültig bewiesen, daß die thermoelektrischen Erscheinungen selbst beim klassischen Metallmodell von der freien Weglänge der Elektronen abhängen sollten. Deshalb glauben sie, daß die von uns beobachteten Anomalien des Thomsoneffektes (eigentlich in der Frankschen Sprachweise der Thomson-Potentialdifferenz) allein von der Änderung der freien Weglänge im Curiepunkt stammen könnten. Obgleich dieser Standpunkt in der von Honda[2]), Cabrera[3]) und Gerlach[4]) gemessenen Anomalie der Leitfähigkeit von Ni und Fe eine Stütze findet, glauben wir doch nicht, daß diese Folgerung unbedingt zwingend ist. Vielmehr glauben wir, daß das Problem noch vollständig unklar ist und eine weitere theoretische Bearbeitung erfordert. Die von uns am Anfang dieser Arbeit gestellte Frage bleibt also allerdings unentschieden.

Magnetische (Suszeptibilität oberhalb Θ) und kalorimetrische Gesetzmäßigkeiten scheinen aber zu zeigen, daß im Fe–4, im Ni–1 selbständige

---

[1]) P. Ehrenfest u. A. J. Rutgers, Proc. Amsterdam **32**, 883—893, 1929.
[2]) K. Honda u. Y. Ogura, Sc. Rep. Toh. Univ. 1914.
[3]) B. Cabrera, Ann. Soc. Fis. Española 1919.
[4]) W. Gerlach u. K. Schneiderhöhn, Ann. d. Phys. (5) **6**, 772, 1930; W. Gerlach, ebenda (5) **8**, 649, 1931.

Spins die Rolle der Elementarmagnetchen spielen. Wir glauben, daß diese Selbständigkeit der Spins im Rahmen des Atoms und ihre gegenseitige Kopplung im Rahmen des Kristallgebietes (spontane Magnetisierung) die Tatsache widerspiegelt, daß hier, wie von uns (in I und II) behauptet wurde, die Leitungselektronen (Spins) die Rolle der Elementarmagnete spielen. Dieser Standpunkt findet darin seine besondere Rechtfertigung, daß das aus der Sättigungsmagnetisierung (beim absoluten Nullpunkt) berechnete Atommoment (in Bohrschen Magnetonen ausgedrückt) unganzzahlig ist. L. Landau (mündlich mitgeteilt) hält diese Tatsache sogar für einen sicheren Beweis.

Da nun das Problem mit thermoelektrischen Methoden wahrscheinlich noch nicht lösbar ist, haben wir es weiter mit anderen experimentellen Mitteln anzugreifen versucht. Wir hoffen in einer nächsten Note Neues darüber berichten zu können.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut, 14. April 1931.

Bemerkung zu der Arbeit des Herrn V. Fock: „Die inneren Freiheitsgrade des Elektrons“[1].

Von **E. Schrödinger** in Berlin.

(Eingegangen am 15. Mai 1931.)

Es wird die Leser der genannten Arbeit interessieren, daß die Berechnung zeitlicher Mittelwerte von Operatoren sich ganz außerordentlich abkürzen läßt, wenn man die seither eingeführte Zerlegung in geraden und ungeraden Bestandteil[2]) benutzt. Für den ungeraden Teil ist nämlich, jedenfalls in allen jenen Fällen, das im Fockschen Sinne verstandene Zeitmittel gleich Null, so daß das Zeitmittel des Operators mit seinem geraden Teil zusammenfällt.

Betrachten wir beispielsweise das Ergebnis (52), l. c. Es läßt sich, wenn man der Bedeutung der Symbole auf der rechten Seite nachgeht [Gleichung (51), (40), (35), (6), (7), l. c.] folgendermaßen umschreiben:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\varrho_a} &= c\,P\,H^{-1}, \\ \overline{\varrho_b} &= 0, \\ \overline{\varrho_c} &= m\,c^2\,H^{-1}. \end{aligned}\right\} \qquad (52)\ \text{l. c.}$$

Hier ist H der kräftefreie Diracoperator

$$H = c\,(\alpha_1\,p_1 + \alpha_2\,p_2 + \alpha_3\,p_3 + \alpha_4\,m\,c)$$

und P das skalare Produkt aus Spin und linearem Impuls

$$P = s_1\,p_1 + s_2\,p_2 + s_3\,p_3,$$

ein *Integral* der kräftefreien Bewegung[3]). (Ich schreibe s_1, s_2, s_3 statt $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ und p_1, p_2, p_3 statt P_x, P_y, P_z.) Obiges Ergebnis (52), l. c., läßt sich nun auf folgendem direktem Wege finden. Zunächst ist nach der Definition (3), l. c., der Operator

$$\varrho_b = \alpha_1\,\alpha_2\,\alpha_3\,\alpha_4$$

offenbar mit H schiefvertauschbar. Daher ist ϱ_b ungerade. Ferner ist für alle mit H schiefvertauschbaren Operatoren die explizite Zeitabhängigkeit dieselbe[4]), nämlich diese

$$\varrho_b = \varrho_b^0\,e^{-\frac{4\pi i H t}{h}} = e^{\frac{4\pi i H t}{h}}\,\varrho_b^0.$$

---

[1]) V. Fock, ZS. f. Phys. **68**, 522, 1931.
[2]) E. Schrödinger, Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. 1931, S. 63.
[3]) Derselbe, ebenda 1930, S. 426, Gleichung (27).
[4]) Vgl. Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. 1930, S. 421 unten und 422 oben.

Daher ist der zeitliche Mittelwert (im Sinne von Fock) für jeden solchen Operator Null.

Betrachten wir zweitens ϱ_c, welches nach der Definition (3), l. c., nur ein anderes Zeichen für α_4 ist. Nun findet man leicht

$$H\alpha_4 + \alpha_4 H = 2mc^2$$

oder

$$H(\alpha_4 - mc^2 H^{-1}) + (\alpha_4 - mc^2 H^{-1})H = 0.$$

Also ist die Klammergröße der ungerade Bestandteil von $\varrho_c = \alpha_4$ und hat das Zeitmittel Null, womit die letzte der Gleichungen (52), l. c., bewiesen ist.

ϱ_a ist nach (3), l. c., folgender Operator:

$$\varrho_a = -i\alpha_1\alpha_2\alpha_3.$$

Da nun $s_3 = -i\alpha_1\alpha_2$ usw., so ist identisch

$$H = c\varrho_a P + \alpha_4 mc^2.$$

Man multipliziere dies von links mit ϱ_a, von rechts mit H^{-1} und beachte, daß

$$\varrho_a\alpha_4 = -i\varrho_b; \quad \varrho_a^2 = 1.$$

So kommt

$$\varrho_a = cPH^{-1} - imc^2\varrho_b H^{-1}.$$

Das ist die Zerlegung von ϱ_a in gerade und ungerade. Der erste Teil ist gerade, weil H und P Integrale sind, der zweite ungerade, weil er, wie ϱ_b, mit H schiefvertauscht. Aus demselben Grunde hat er das Zeitmittel Null, womit auch die erste Gleichung (52), l. c., bewiesen ist.

Genau so verhält es sich mit den übrigen in jener Arbeit berechneten Zeitmitteln. Die Zerlegung der betreffenden Operatoren in gerade und ungerade ist ebenso einfach, doch will ich nicht darauf eingehen, zum Teil ist sie in meinem oben zitierten Arbeiten enthalten.

Ich möchte noch erklären, weshalb ich öfters „Zeitmittelwert im Sinne von Fock" gesagt habe. Ist E ein Eigenwert von H und $(\varrho_b^0)_{\sigma\tau}$ ein Element der 4×4-reihigen konstanten Matrix ϱ_b^0, so ist allerdings die Zahl

$$(\varrho_b^0)_{\sigma\tau}\, e^{-\frac{4\pi i E t}{h}} \qquad (A)$$

eine *periodische* Funktion der Zeit. Aber es ist nicht ganz richtig, *diese Zahl* als das *Matrixelement* von ϱ_b anzusprechen. Vielmehr hat als Matrixelement *eigentlich* zu gelten

$$(\varrho_b^0)_{\sigma\tau} \cdot \lim_{\Delta=0} \frac{1}{\Delta} \int_E^{E+\Delta} e^{-\frac{4\pi i E t}{h}}\, dE. \qquad (B)$$

Der Grenzübergang $\Delta = 0$ würde allerdings auf (A) zurückführen, aber er tritt in Konkurrenz mit dem Grenzübergang $t = \infty$ bei der zeitlichen Mittelbildung. Das Matrixelement (B) kann darum nicht ohne weiteres als periodische Funktion der Zeit angesprochen werden. Daß dies kein bloßes Spiel mit Worten ist, kommt *darin* zum Ausdruck, daß die *Anwendung* eines solchen Operators auf eine beliebige ψ-Funktion im allgemeinen keineswegs eine Funktion mit periodischem Charakter ergibt, so wenig als ein Fourierintegral im allgemeinen eine Funktion mit periodischem Charakter darstellt. Dann hat aber die zeitliche Mittelung der „Matrixelemente" (A) doch wohl nur einen ziemlich eingeschränkten Sinn. Das eigentliche Charakteristikum der ungeraden Operatoren ist deshalb, wie mir scheint, nicht dies, daß ihr *zeitlicher*, sondern daß — bei „rein positiver" oder „rein negativer" ψ-Funktion — ihr *quantentheoretischer* Mittelwert oder sogenannter Erwartungswert verschwindet.

Zur vorstehenden Bemerkung des Herrn E. Schrödinger.

Von **V. Fock** in Leningrad.

(Eingegangen am 1. Juni 1931.)

In der vorstehenden interessanten Bemerkung[1]) über meine Arbeit[2]) wird gezeigt, daß im feldfreien Falle die Zeitmittelwerte der Operatoren sehr einfach durch deren Zerlegung in einen geraden und einen ungeraden Bestandteil berechnet werden können. Das wird am Beispiel der Größen ϱ_a, ϱ_b, ϱ_c illustriert, und es wird gesagt: „Genau so verhält es sich mit den übrigen in jener Arbeit berechneten Zeitmitteln."

Ich möchte darauf bemerken, daß der eigentliche Zweck meiner Mittelwertbildung die Ableitung der Paulischen Gleichungen für den *Spin im Magnetfeld* (also *nicht* für die *kräftefreie* Bewegung) ist; das dürfte aus dem am Schluß und in der Zusammenfassung meiner Arbeit Gesagten klar hervorgehen. Das Verfahren von Schrödinger ist dagegen nur im kräftefreien Falle anwendbar, da nur dann die Zeitmittel mit den geraden Teilen der Operatoren zusammenfallen. Z. B. sind die von Schrödinger in der obigen „Bemerkung" betrachteten Formeln für $\bar{\varrho}_a$, $\bar{\varrho}_b$, $\bar{\varrho}_c$ auch für den Fall eines Magnetfeldes in meiner Arbeit bewiesen. Das einfache Verfahren von Schrödinger ist also kein vollständiger Ersatz für meine kompliziertere Betrachtungsweise.

Ferner wird in der „Bemerkung" öfters über den „Zeitmittelwert im Sinne von Fock" gesprochen, welcher somit von dem Zeitmittelwert im gewöhnlichen Sinne unterschieden wird. Diese Unterscheidung wird dadurch begründet, daß die „eigentliche" (mit Hilfe der Eigendifferentiale gebildete) Matrix nicht zeitlich periodisch ist. In meiner Arbeit mache ich aber nirgends vom periodischen Charakter der Matrix Gebrauch (das Wort „periodisch" kommt dort überhaupt nicht vor). Ich benutze nur die Tatsache, daß die Zeitmittelwerte gewisser Größen verschwinden — und das wird auch dann zutreffen, wenn diese Größen nicht periodisch (wie die Eigenfunktionen), sondern nur fastperiodisch (wie die Eigendifferentiale) sind.

---

[1]) Dieselbe wurde mir liebenswürdigerweise von Herrn E. Schrödinger in einer Abschrift mitgeteilt.

[2]) V. Fock, ZS. f. Phys. **68**, 522, 1931.

Zur Frage nach der Austauschenergie.

Von **P. Starodubrowsky** in Dnepropetrowsk.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Mai 1931.)

Es wird gezeigt, daß in heterogenen Molekülen die Energie der Wechselwirkung in geringstem Grade durch den Austauscheffekt bedingt wird.

I. Auf Grund der Quantenmechanik haben Heitler und London zuerst die Frage über die Energie der Wechselwirkung zweier, ein Molekül bildender Wasserstoffatome untersucht. Das Resultat ihrer Arbeiten kann teils dadurch charakterisiert werden, daß im Schlußausdruck der Gesamtenergie Glieder gefunden wurden, welche die gewöhnliche Coulombsche Bedeutung haben und eine Reihe anderer, deren Erläuterung nur vom Standpunkt der Quantenmechanik gegeben werden kann.

Die Lösung der Schrödingerschen Gleichung rechnet die Funktion ψ in diesem Falle in erster Annäherung für das ganze System der linearen Kombination als Funktion von φ_i, welche der unangeregten Bewegung des Elektrons um jeden der Molekelkerne entsprechen.

Die bei dieser Lösung sich ergebenden Integrale enthalten nicht nur die Funktionen φ_i, sondern auch ihre Paarkombinationen. Die diesen entsprechende Energie wird Austauschenergie oder Austauschresonanzenergie genannt.

Der Umstand, daß die wichtigsten chemischen Eigenschaften namentlich durch diese Austauschglieder bedingt werden, ruft gegenwärtig keine Zweifel hervor.

Es wird deshalb interessant sein, die Funktion der Austauschresonanzenergie in Abhängigkeit von der Atomzahl der Kerne zu untersuchen.

Diese vorliegende Abhandlung nimmt sich das zum Ziele, wobei die gestellte Aufgabe in erster Näherung gelöst wird.

II. Die Schrödingersche Gleichung für zwei Kerne mit den Atomzahlen Z_1 und Z_2 und je einem Elektron wird folgenderweise geschrieben:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{Z_1\varepsilon^2}{r_1} + \frac{Z_2\varepsilon^2}{r_2} - \frac{Z_1 Z_2\varepsilon^2}{R}\right)\psi = 0, \qquad (1)$$

wo R die Entfernung zwischen den Kernen bedeutet.

Für das weitere nehmen wir

$$\psi = \varphi_1 + \varphi_2$$

an.

Die Funktionen φ_1 und φ_2 entsprechen der unangeregten Bewegung und müssen folglich die Gleichung befriedigen:

$$\Delta\varphi_i + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(Z_{i0}^2 E_{i0} + \frac{Z_i\varepsilon^2}{r_i}\right)\varphi_i = 0, \tag{2}$$

wo Z_{i0} die effektive Kernzahl ist.

Aus diesem Verhältnis für ψ und φ_i erhalten wir E durch Einsetzen der Gleichung (2) in (1) als Funktion:

$$E = E(Z_i; Z_{i0}; E_{i0}; R; r_i; \varphi_i).$$

Wird diese Gleichung mit dem Element der Ausdehnung des Koordinatenraumes $d\tau$ multipliziert und das Integral über den ganzen möglichen Umfang genommen (für das Elektron), so ist die Form der Funktion festzustellen zu

$$E = E(Z_i; Z_{i0}; E_{i0}; R).$$

Ohne eine genaue Lösung der Gleichung (2) zu geben — in dem Wunsche, die Abhängigkeit der Austauschresonanzenergie von Z_1 und Z_2 zu errechnen —, setzen wir für das weitere

$$Z_{i0} = Z_i,$$

$$E_{i0} = E_0 = -\frac{\varepsilon^2}{2a_0},$$

d. h. gleich der Energie des Normalzustandes des Wasserstoffatoms.

Unter diesen Voraussetzungen erhält man folgende Funktion:

$$E = E_0\frac{Z_1^2 + Z_2^2}{2} + \frac{Z_1 Z_2\varepsilon^2}{R} - \frac{Z_1\varepsilon^2}{2}\cdot\frac{J_1 + S_1}{1+S} - \frac{Z_2\varepsilon^2}{2}\cdot\frac{J_2 + S_2}{1+S}. \tag{3}$$

Hier ist abgekürzt bezeichnet:

$$J_2 = \int\frac{\varphi_1^2\,d\tau}{r_2}, \qquad S_1 = \int\frac{\varphi_1\varphi_2\,d\tau}{r_1},$$

$$J_1 = \int\frac{\varphi_2^2\,d\tau}{r_1}, \qquad S_2 = \int\frac{\varphi_1\varphi_2\,d\tau}{r_2}, \qquad S = \int\varphi_1\varphi_2\,d\tau.$$

Die Lösung dieser Integrale stellt keine Schwierigkeiten dar, wenn man folgende elliptische Koordinaten benutzt:

$$r_1 + k^2 r_2 = \frac{R}{Z}\xi,$$
$$r_1 - k^2 r_2 = \frac{R}{Z}\eta, \qquad Z_2 = Z_1 \cdot k^2 \equiv Z \cdot k^2.$$
$$y = Z \cdot \operatorname{tg}\Theta^{1}),$$

Die Funktionen φ_i sind normierte Funktionen von der Form

$$\varphi_1 = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}}\, e^{-\frac{Z r_1}{a_0}}, \qquad \varphi_2 = k^3 \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0}}\, e^{-\frac{Z r_2}{a_0} k^2}.$$

Die Grenzen der Integration werden gleich

$$0 \leqslant \Theta \leqslant 2\pi,$$
$$Z \leqslant \xi \leqslant \infty,$$
$$-k^2 Z \leqslant \eta \leqslant Z,$$

wenn vorausgesetzt Z als die kleinste von den beiden Atomzahlen und folglich k wesentlich größer als 1 gerechnet wird:

$$\underline{k \geqslant 1.}$$

Die Ergebnisse der Berechnungen der Integrale J_3; J_4; S; S_1; S_2 sind unten angegeben:

$$\left.\begin{aligned}
J_3 &= \frac{1}{R} - e^{-2v}\left(\frac{Z}{a_0} + \frac{1}{R}\right), \quad J_4 = \frac{1}{R} - e^{-2vk^2}\left(\frac{Zk^3}{a_0} + \frac{1}{R}\right),\\
S_1 &= \frac{Z}{2a_0} \cdot \frac{1+k^2}{k} \cdot e^{-v}\left[1 + v - \frac{v}{2}(1-k^2)\right],\\
S_2 &= \frac{Z}{2a_0} \cdot k(1+k^2) \cdot e^{-v}\left[1 + v + \frac{v}{2}(1-k^2)\right],\\
S &= \frac{1+k^2}{4k} e^{-v}\left[2 + 2v + \frac{2 + k^2 - k^4}{3} v^2\right].
\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Hier ist bezeichnet $v = \frac{RZ}{a_0} > 0$.

III. Bei gegebenem Wert für k ist derjenige Wert für v zu bestimmen, welcher dem Minimum von E entspricht, und mit diesem Werte von v die Größe E zu berechnen.

Das auf diese Weise bestimmte v gibt den Halbmesser des Gleichgewichts, E die Energie des negativen Ions.

---

[1]) Z nicht mit der Atomzahl verwechseln.

Zur Lösung ähnlicher Aufgaben setzen wir in die Gleichung (3) die Werte aus (4) ein. Wir erhalten folgende Gleichung

$$\left.\begin{aligned} E\frac{2a_0}{\varepsilon^2} &= \frac{2k^3Z^3}{v} - \frac{Z^2(1+k^2)}{2} - Z^2W, \\ \text{wo} \qquad W &= \frac{A - Be^{-2vk^2}}{k+kS}, \\ A &= \frac{k+k^3}{v} - k^3e^{-2v}\left(1+\frac{1}{v}\right) + \frac{e^{-v}}{2}(1+v)(1+k^2+k^4+k^6) \\ &\quad - \frac{v}{4}e^{-v}(1-2k^4+k^8), \\ B &= k^3 + \frac{k}{v}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

W bedeutet den Teil der Gleichung (3), in welchem die Integrale J_3, J_4, S_1, S_2, S enthalten sind. Folglich ist durch W eine $\varepsilon^2/2\,a_0$mal kleinere Austauschresonanzenergie bezeichnet.

Die Resultate der numerischen Rechnungen bei $Z = 1$ sind in der Fig. 1[1]) angebracht, aus welcher zu ersehen ist, daß

1. das Maximum der Austauschenergie [weil in Gleichung (5) W als negativer Summand steht] gleichen Kernladungen ($k = 1$) entspricht,

2. die Größe der Austauschresonanzenergie stark mit Zunahme des Verhältnisses der Kernladungen fällt,

3. folglich die Symmetrie der Verteilung des Potentials, das durch das Elektron im Raume der zwei Kerne bedingt ist, aufgehoben ist.

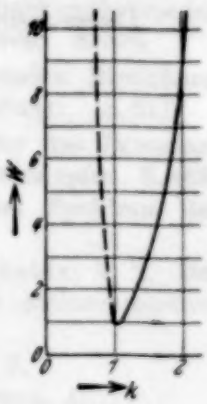


Fig. 1.

Hieraus kann unter anderem der Schluß gezogen werden, daß in heteropolaren Molekülen die Energie der Wechselwirkung zum kleinsten Grade durch den Austauscheffekt bedingt ist.

IV. Die Resultate des vorhergehenden Paragraphen — so könnte man vermuten — konnten allgemein durch Änderung der Gesamtladung des Systems hervorgerufen werden. Zur Lösung dieser Frage, speziell für irgendeine feste Gesamtladung, wurde die Größe der Austauschenergie für verschiedene Verteilungen der

[1]) Punktiert ist der Teil der Kurve für die Werte $k < 1$ bezeichnet, der unter anderem wegen der Bedingungen in bezug auf Grenzen der Integration keinen physikalischen Sinn hat.

Ladungen zwischen den Kernen bestimmt, welche dem stabilen System entspricht.

Die Resultate für den Fall $Z_1 + Z_2 = 2$ zeigt folgende Tabelle, welche dasselbe Bild gibt:

k	v_1	v_2	W_1	W_2
1	2,46	2,46	0,943	0,943
2	2,20	2,12	8,884	8,928

usw. monoton steigend.

In den Spalten v_1 und W_1 sind zum Vergleich die Werte bezeichnet, welche den Berechnungsbedingungen des vorhergehenden Paragraphen entsprechen.

Es ist klar, daß mit der Vergrößerung des Verhältnisses der Kernladungen die Größe der Austauschenergie kleiner wird.

In dieser Tatsache sehen wir die Bestätigung des Satzes, daß in den heterogenen Molekülen die Energie der Wechselwirkung in geringstem Grade durch die Austauschglieder bedingt ist.

Herrn Prof. B. N. Finkelstein bin ich für das vorgeschlagene Thema und dem Laboranten Herrn A. R. Deitsch, der einen Teil der Rechnungen ausführte, zu Dank verpflichtet.

Dnepropetrowsk, Metallurgisches Institut, April 1931.

Autorenregister.

Allis, W. P. und Morse, P. M. Theorie der Streuung langsamer Elektronen an Atomen. S. 567.

Bauer, H. Betreffs Nachweis der Möglichkeit des Impuls- und Energieaustausches zwischen Lichtquanten. S. 38.

Bennewitz, K. Über das Verhalten idealer Gase bei höchsten Temperaturen; ein Beitrag zum Problem: Materie und Strahlung. S. 429.

Bloch, F. und Gentile, G. Zur Anisotropie der Magnetisierung ferromagnetischer Einkristalle. S. 395.

Böhm, J. Eine unter Vakuum verschiebbare Antikathode für zerlegbare Röntgenröhren. S. 603.

Brasch, Arno und Lange, Fritz. Experimentell-technische Vorbereitungen zur Atomzertrümmerung mittels hoher elektrischer Spannungen. S. 10.

Brentano, J. Über ein Verfahren zur direkten Photometrierung geringer Schwärzungen und dessen Anwendung bei der Auswertung von Röntgenstrahl-*F*-Werten. S. 74.

Brons, H. H. s. Coster, D.

Cohn, Willi M. Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. I. Vorbemerkungen. S. 662.

— Dasselbe. II. Aeonaeffekt. S. 667.

— Dasselbe. III. Thorium im Hochvakuum. S. 679.

Coster, D. und Veldkamp, J. Bestimmung des Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen in der Nähe der *K*-Absorptionskante der Elemente Cu und Zn. S. 306.

— und Brons, H. H. Über einige „Schwanzbanden" der negativen Stickstoffgruppe. S. 492.

Czernikowski, M. s. Dorfman, J.

Datta, Snehamay und Maitra, Himansu Sobhan. Das Absorptionsspektrum des Rubidiumdampfes. S. 548.

Dorfman, J., Jaanus, R., Grigorow, K. und Czernichowski, M. Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus. III. Teil. S. 796.

Engelhard, E. und Gudden, B. Zur Frage der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes bei Cu_2O. Bemerkung zur Arbeit „Variable Widerstände und ihre hydrodynamische Analogie" von R. Auerbach. S. 701.

Farkas, L. Über das Absorptionsspektrum des Aluminiumhydrids. S. 733.

Finkelnburg, W. Über das Emissionsspektrum von komprimiertem Wasserstoff sowie einige Druckerscheinungen in Metalldampfspektren. S. 375.

Fock, V. Zur vorstehenden Bemerkung des Herrn E. Schrödinger. S. 811.

Fridrichson, J. Über das Resonanzspektrum des Schwefeldampfes. S. 463.

Frisch, S. Über das Spektrum des Na II. S. 498.

Ganesan, A. S. und Thatte, V. N. Der Ramaneffekt einiger Aminoverbindungen. S. 131.

Gentile, G. s. Bloch, F.

Grigorow, K. s. Dorfman, J.

Gudden, B. s. Engelhard, E.

Hanawalt, J. D. Der Einfluß der Temperatur auf die *K*-Absorption des Eisens. S. 293.

Heel, A. C. S. van und Visser, G. H. Zur optischen Dissoziation des Rubidiumjodids. S. 605.

Held, E. F. M. van der. Intensität und natürliche Breite von Spektrallinien. S. 508.

Hellmann, H. Nachtrag zu meiner Arbeit „Über die Kristallinterferenzen des Spinelektrons". S. 695.

Hendricks, Sterling B. Die Kristallstruktur von N_2O_4. S. 699.

Herrmann, K. und Krummacher, A. H. Röntgenuntersuchungen an kristallinflüssigen Substanzen. III. Anisal-1, 5-Diaminonaphtalin. S. 758.

Herzog, G. Die Streuung von Röntgenstrahlen an Neon und Argon. S. 583.

— Die Streuung von Röntgenstrahlen an Helium. S. 590.

Hirsch, R. v. und Schön, M. Die Axialität der Lichtemission von Kanalstrahlen. S. 409.

Hochberg, B. Zur Frage nach der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke in Steinsalzkristallen. S. 635.

Homann, Heinrich. Zur Abbildung im Auge. S. 348.

Hückel, Erich. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. S. 204.

Hummel, J. N. Eine neue Methode der selbsttätigen Koinzidenzzählung. S. 765.

Iliin, B. und Simanow, J. Zur Frage nach der Natur der spezifischen Eigenschaften molekularer Oberflächenfelder. Die Struktur aktiver Kohlen und die Inversion der Effekte der Adsorptions- und Benetzungswärme. II. S. 559.

Jaanus, R. s. Dorfman, J.

Jabłoński, A. und Pringsheim, Peter. Über die D-Linienemission durch Na-Dampf bei Einstrahlung von gelbem Licht. S. 593.

— Über die Stoßverbreiterung der Spektrallinien und den Energieaustausch bei Zusammenstößen. S. 723.

Jacobsen, J. C. Über Absorption und Streuung von γ-Strahlen. S. 145.

Kessel, Hermann. Über das Wiedervereinigungsleuchten in der Quecksilberbogenentladung. S. 614.

Keyston, J. E. s. Schüler, H.

Kronig, R. de L. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. S. 317.

Krummacher, A. H. s. Herrmann, K.

Küstner, Hans. Die Erzeugung intensiver monochromatischer Röntgenstrahlen mit Hilfe technischer Röhren ohne Spektralapparat. S. 324.

— Einige Anwendungen des Filterdifferenzverfahrens zur Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlen. S. 468.

Lange, Fritz s. Brasch, Arno.

Lely, U. Ph. Ein einfacher Versuch zur Demonstration und Untersuchung des Peltiereffektes. S. 562.

Lochte-Holtgreven, W. und Vleugel, E. S. van der. Über ein Bandenspektrum des Borhydrides. S. 188.

Maitra, Himansu Sobhan s. Datta, Snehamay.

Mannkopff, R. und Peters, Cl. Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. S. 444.

Manteuffel, Irena. Die Entwicklung des Asterismus in Steinsalzkristallen. S. 109.

Møller, Christian. Über den Stoß zweier Teilchen unter Berücksichtigung der Retardation der Kräfte. S. 786.

Morse, P. M. s. Allis, W. P.

Münster, Cl. s. Szivessy, G.

Mukherji, B. C. Schwingungsanalyse der Antimonoxydbanden. S. 552.

Ornstein, L. S. und Vermeulen, D. Intensitätsmessungen im Kupferbogen. S. 564.

Penning, F. M. Über den Einfluß des Entgasungszustandes der Anode bei der anomalen Glimmentladung. S. 782.

Peters, Cl. s. Mannkopff, R.

Placzek, G. Intensität und Polarisation der Ramanschen Streustrahlung mehratomiger Moleküle. S. 84.

— und Wijk, W. R. van. Über das kontinuierliche Ramanspektrum und sein Verhalten beim kritischen Punkt. S. 287.

Pringsheim, Peter, s. Jabłoński, A.

Ramien, Hans. Energieverlust langsamer Elektronen in Wasserstoff. S. 353.

Reichardt, H. Die Absorptionsintensität für die Linie 2537 Å des gelösten Quecksilberdampfes. S. 516.

Rexer, Ernst. Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen. I. Makroskopische Diffusionsbefunde. S. 159.

Rosenfeld, L. Zur Kritik der Diracschen Strahlungstheorie. S. 454.

Sachse, Herbert. Zur Frage der Beziehung zwischen Ferromagnetismus und Leitfähigkeit. S. 539.

Samuel, R. Absorptionsspektren komplexer Salze der Metalle Fe, Co, Ni, Pd, Pt. S. 43.

Schapitz, Eberhard. Versuche zur Analyse der Einschnürung an Zerreißstäben. S. 641.

Schön, M. s. Hirsch, R. v.

Schrödinger, E. Bemerkung zu der Arbeit des Herrn V. Fock: „Die inneren Freiheitsgrade des Elektrons". S. 808.

Schüler, H. und Keyston, J. E. Über einen Isotopenverschiebungseffekt der Hyperfeinstrukturterme von Thallium. S. 1.

Simanow, J. s. Iliin, B.

Starodubrowsky, P. Zur Frage nach der Austauschenergie. S. 812.

Suzuki, Seitarô. Verschiedene Statistiken und ihre Formeln. S. 140.

Szivessy, G. und Münster, Cl. Über eine Methode zur Messung schwach elliptisch polarisierten Lichtes im Ultravioletten. S. 750.

Thatte, V. N. s. Ganesan, A. S.

Veldkamp, J. s. Coster, D.

Vermeulen, D. s. Ornstein, L. S.

Visser, G. H. s. Heel, A. C. L. van.

Vleugel, E. S. van der s. Lochte-Holtgreven, W.

Weber, R. Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und der Dämpfung von festen Isolatoren. S. 706.

— Dielektrizitätskonstanten wäßriger Lösungen. S. 711.

Weingeroff, M. Über das Reflexionsvermögen von Wasser und Eis im Ultrarot. S. 104.

Weizsäcker, K. F. v. Ortsbestimmung eines Elektrons durch ein Mikroskop. S. 114.

Wijk, W. R. s. Placzek, G.

Wolf, A. Über die Magnetonenzahlen ferromagnetischer Stoffe. S. 519.

Namenregister für Band 66 bis 70.

Adelhold, Hubert s. Matossi, Frank **68**, 683.

Ageew, N., Hansen, M. und Sachs, G. Entmischung und Eigenschaftsänderungen übersättigter Silber-Kupferlegierungen **66**, 350.

Akopian, Alexander. Klassische Thermodynamik und chemische Konstante **67**, 851.

Akulov, N. S. Über die Anwendungen des Gesetzes ferromagnetischer Anisotropie zur Berechnung der Eigenschaften polykristallinischen Eisens **66**, 533.

— Zur Theorie der Magnetisierungskurve von Einkristallen **67**, 794.

— Zur Theorie der Feinstruktur der Magnetisierungskurven der Einkristalle **69**, 78.

— Über den Verlauf der Magnetisierungskurve in starken Feldern **69**, 822.

Alexander, E. und Faessler, A. Eine neue lichtstarke Röntgenröhre für Fluoreszenzerregung **68**, 260.

Alexandrow, W. Über die Struktur der Feldgleichungen der Materiewellen **68**, 696.

— Über die allgemein koordinateninvarianten Gleichungen der Wellenmechanik. (Materie und Gravitation) **68**, 813.

Alichanow, A. J. und Arzimowič, L. A. Über die Teilabsorption von Röntgenquanten **69**, 853.

Allis, W. P. und Morse, P. M. Theorie der Streuung langsamer Elektronen an Atomen **70**, 567.

Ameiser, Irmgard. Untersuchungen über die glühelektrische Emission von Metallen in der Umgebung ihres Schmelzpunktes **69**, 111.

Anderson, Wilhelm. Einige Folgerungen aus den neuesten Ansichten von E. C. Stoner und E. A. Milne über das Innere der Sterne **66**, 280.

— Die Formel von O. Stern und die Hypothese von L. de Broglie über die „Ruhemasse" der Lichtquanten **66**, 709.

— Einige Bemerkungen zu dem Artikel von V. Ambarzumian und D. Iwanenko über die Vermeidung der unendlichen Rückwirkung des Elektrons **66**, 712.

— Eine sonderbare Beziehung zwischen Einsteins Formel für die Masse des Universums und einer von mir auf unabhängige Weise abgeleiteten Formel **66**, 858.

— Die Aufbaumöglichkeit der Elemente in Sternen nach der Ansicht von R. d'E. Atkinson und F. G. Houtermans und Kritik dieser Ansicht **67**, 294.

Arzimowič, L. A. s. Alichanow, A. J. **69**, 853.

Auer, Hermann. Die Oberflächenspannung im Magnetfeld **66**, 224.

Auerbach, R. Variable Widerstände und ihre hydrodynamische Analogie **66**, 499.

Bacher, R. F. s. Goudsmit, S. **66**, 13.

Back, E. s. Zeeman, P. **66**, 1.

— und Wulff, J. Der Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur von λ 3775 Å des Thalliums **66**, 31.

Bailey, V. A. Die Theorien von G. Hertz über die Bewegungen langsamer Elektronen in Gasen **68**, 834.

Bakker, C. J. s. Bruin, T. L. de **69**, 19.

— und Bruin, T. L. de. Der Zeemaneffekt des Kryptonfunkenspektrums (Kr II) **69**, 36.

Ball, Gajendra Nath. Ramaneffekt in Monohalogenderivaten des Methans **66**, 257.

Banerji, A. C. s. Saha, M. **68**, 704.

Bareiss, Max. Gibt es eine Anodenzerstäubung? **68**, 585.

Bartels, Hans und Nordstrom, C. H. Die strenge Lösung des Harries-Hertzschen Stoßzahlenproblems und ihre Anwendung auf die zur Untersuchung von Ramaneffekten benutzten Anordnungen **68**, 42.

Bauer, H. Betreffs Nachweis der Möglichkeit des Impuls- und Energieaustausches zwischen Lichtquanten **70**, 38.

Bechert, K. Bemerkungen zur Struktur der Spektren der „stripped atoms" **69**, 735.

Beck, Guido. Zur Theorie der Atomzertrümmerung. II. **67**, 227.

Becker, H. s. Bothe, W. **66**, 289, 307.

Běhounek, F. Bemerkungen zu der Arbeit von W. Šebesta: Neue Methode der radioaktiven Untersuchung pulverisierter Substanzen **68**, 284.

— Über die γ-Strahlen des Kaliums **69**, 654.

Bennewitz, K. Über das Verhalten idealer Gase bei höchsten Temperaturen; ein Beitrag zum Problem: Materie und Strahlung **70**, 429.

Bergqvist, O. Die Gitterkonstante von Quarz **66**, 494.

Betz, Hans s. Güntherschulze, A. **68**, 145.

Bhatnagar, S. S., Mathur, R. N. und Nevgi, M. B. Magnetismus und Molekülbau. Teil III. Einfluß geometrischer Isomerie auf die diamagnetische Suszeptibilität **69**, 373.

Björck, Sigge. Die Frequenzen der charakteristischen Röntgenstrahlung für die Elemente 11 Na bis 17 Cl mit großer Genauigkeit berechnet auf Grund von Vorstellungen, die an die klassische Theorie anknüpfen **68**, 133.

Bjurström, T. Graphische Methoden zum Aufsuchen der quadratischen Form aus röntgenographischen Pulverphotogrammen **69**, 346.

Blaton, J. Gibt es eine Doppelstreuung von Lichtquanten? **69**, 835.

Bloch, F. und Gentile, G. Zur Anisotropie der Magnetisierung ferromagnetischer Einkristalle **70**, 395.

Böhm, J. Eine unter Vakuum verschiebbare Antikathode für zerlegbare Röntgenröhren **70**, 603.

Böning, P. Theorie der Polaritätseffekte beim Stromdurchgang durch feste Stoffe **66**, 581.

Bonhoeffer, K. F. s. Reichardt, H. **67**, 780.

Born, Max, unter Mitwirkung von Georg Rumer. Ansätze zur Quantenelektrodynamik **69**, 141.

Bothe, W. und Becker, H. Künstliche Erregung von Kern-γ-Strahlen **66**, 289.

— — Eine γ-Strahlung des Poloniums **66**, 307.

Bramson, Susanne. Die Absorptionskoeffizienten der γ-Strahlung von Radium D und Radium E und die Zahl der emittierten Quanten **66**, 721.

Brasch, Arno und Lange, Fritz. Experimentell-technische Vorbereitungen zur Atomzertrümmerung mittels hoher elektrischer Spannungen **70**, 10.

Brentano, J. Über ein Verfahren zur direkten Photometrierung geringer Schwärzungen und dessen Anwendung bei der Auswertung von Röntgenstrahl-F-Werten **70**, 74.

Brody, E., Millner, T. und Schmid, R. Die Verschiebung der relativen Konzentration der paramagnetischen ($^2\Pi_{3/2}$-) und diamagnetischen ($^2\Pi_{1/2}$-) Moleküle in Stickoxydgas **68**, 395.

Brons, H. H. s. Coster, D. **70**, 492.

Brüche, E. und Littwin, W. Experimentelle Beiträge zur Radiometerfrage. (Ergänzung und Schluß) **67**, 333.

— — Weitere Beiträge zu Wärmeleitungsfragen **67**, 362.

Bruin, T. L. de s. Bakker, C. J. **69**, 36.

— und Bakker, C. J. Struktur und Zeemaneffekt des Neonfunkenspektrums, Ne II **69**, 19.

Bühl, A. und Rupp, E. Nachweis von Elektroneninterferenzen an organischen Flüssigkeiten, insbesondere an Ölen **67**, 572.

Bünger, Walter. Messung der Lichtemission von Alkalihalogenidphosphoren **66**, 311.
— und Flechsig, W. Über die Abklingung eines KCl-Phosphors mit TlCl-Zusatz und ihre Temperaturabhängigkeit **67**, 42.
— — Über die Auslöschungsverteilung von einigen Alkalihalogenidphosphoren und die Quantenausbeute der Ausleuchtung an einem KCl-Phosphor mit Tl-Zusatz **69**, 637.
Burger, H. C. und Cittert, P. H. van. Die Herstellung von Wismut-Antimon-Vakuumthermoelementen durch Verdampfung **66**, 210.
— — Eine Methode zur Konservierung von Silberspiegeln **66**, 218.
Burgers, W. G. (Experimentell mitbearbeitet von P. C. Louwerse.) Über den Zusammenhang zwischen Deformationsvorgang und Rekristallisationstextur bei Aluminium. (Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen. III.) **67**, 605.
Busse, W. Bemerkungen zu meiner Arbeit: „Ausdehnung und Intensität von Debyelinien und -ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparatdimensionen" **66**, 285.
— Erwiderung auf die Bemerkung von M. A. Bredig zu meiner Arbeit: „Ausdehnung und Intensität von Debye-Linien und -Ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparat-Dimensionen" **67**, 296.
Cario, G. und Schmidt-Ott, H. D. Ein neuer Vakuumflußspatspektrograph **69**, 719.
Childs, W. H. J. s. Mecke, R. **68**, 362.
— und Mecke, R. Intensitätsmessungen in der atmosphärischen Sauerstoffbande λ 7600 **68**, 344.
Cittert, P. H. van. Zum Einfluß der Spaltbreite auf die Intensitätsverteilung in Spektrallinien. II. **69**, 298.
— s. Burger, H. C. **66**, 210, 218.
Clausing, P. Über die Strahlformung bei der Molekularströmung **66**, 471.
Cohn, Willi M. Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. I. Vorbemerkungen **70**, 662.
Cohn, Willi M. Dasselbe. II. Aeonaeffekt **70**, 667.
— Dasselbe. III. Thorium im Hochvakuum **70**, 679.
Coster, D. und Brons, H. H. Über einige „Schwanzbanden" der negativen Stickstoffgruppe **70**, 492.
— und Veldkamp, J. Bestimmung des Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen in der Nähe der K-Absorptionskante der Elemente Cu und Zn **70**, 306.
Czernichowski, M. s. Dorfman, J. **70**, 796.
Datta, Suehamay und Maitra, Himansu Sobhan. Das Absorptionsspektrum des Rubidiumdampfes **70**, 548.
Deb, Suresh C. und Dutt, Arun K. Über die Spektra von doppelt ionisiertem Argon, Krypton und Xenon **67**, 138.
Dehlinger, U. Über Umwandlungen von festen Metallphasen. II. Die Allotropie der reinen Metalle **68**, 535.
Dekkers, W. A. M. und Kruithof, A. A. Intensitätsmessung für das Multiplett $z^5G - e^5F$ **66**, 491.
Demberg, Walter s. Siemens, Georg **67**, 375.
Doborzyński, Dobiesław. Über die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Broms **66**, 657.
Dorfman, J., Jaanus, R., Grigorow, K. und Czernichowski, M. Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus. III. Teil **70**, 796.
Druyvesteyn, M. J. und Warmoltz, N. Photometrie des Neonglimmlichtes **68**, 378.
Dutt, Arun K. s. Deb, Suresh C. **67**, 138.
Dziewulski, H. v. Über die elektromotorische Gegenkraft im Quecksilberlichtbogen **69**, 366.
Edlén, Bengt s. Söderqvist, Jonas **69**, 356.
— und Stenman, John. C IV-Linien im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralgebiet. Das Termsystem von C IV **66**, 328.
Ehrenberg, W. und Hönl, H. Zur Theorie des elektrischen Kontaktes **68**, 289.

Ehrenhaft, F., Reiss, M. u. Wasser, E. Zur Deutung der Elektrophotophorese und Magnetophotophorese **67**, 519.
Elliott, A. Bestimmung des Isotopenverhältnisses durch Intensitätsmessungen im Bormonoxyd-Spektrum **67**, 75.
Elsasser, W. Zur relativistischen Wellenkinematik. I. **69**, 1.
Ende, Werner. Berichtigung zu meiner Arbeit: Intensitätsmessungen an Multipletts von Quecksilber und Neon bei Anregung der Linien durch Elektronenstoß **67**, 292.
Engel, Alfred von. Über die Wechselspannungs-Koronaentladung an oxydierten Kupferelektroden **68**, 768.
Engelhard, E. und Gudden, B. Zur Frage der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes bei Cu_2O. Bemerkung zur Arbeit „Variable Widerstände und ihre hydrodynamische Analogie" von R. Auerbach **70**, 701.
Erbel, Heinrich. Über das photoelektrische Verhalten von Salzen **66**, 59.
Faessler, A. s. Alexander, E. **68**, 260.
Farkas, L. Über das Absorptionsspektrum des Aluminiumhydrids **70**, 733.
Fesefeldt, Hans. Zum Einfluß des Kristallgitters auf das Absorptionsspektrum einer Verbindung **67**, 37.
Filippov, A. Anomale Dispersion des Lithiumdampfes **69**, 526.
Finkelnburg, W. Über die experimentelle Zuordnung der H_2-Bandensysteme zum Singulett- und Triplettsystem **66**, 345.
— Über das Emissionsspektrum von komprimiertem Wasserstoff sowie einige Druckerscheinungen in Metalldampfspektren **70**, 375.
— und Weizel, W. Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. Der Verlauf seiner Anregungsspannung und seine Deutung **68**, 577.
Fischer, V. Beiträge zur Thermodynamik der Gemische **66**, 269.
Flechsig, W. s. Bünger, W. **67**, 42; **69**, 637.
Fleischer, R. und Teichmann, H. Über den Zusammenhang zwischen dem Einfluß von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen und dem ihrer Komponenten auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums **67**, 184.
Fock, V. Die inneren Freiheitsgrade des Elektrons **68**, 522.
— Zur vorstehenden Bemerkung des Herrn Schrödinger **70**, 811.
— s. Jordan, P. **66**, 206.
Franck, Siegfried. Über Entladungen in reinem Wasserdampf **69**, 409.
Frank, J. M. und Wawilow, S. J. Über die Wirkungssphäre der Auslöschungsvorgänge in den fluoreszierenden Flüssigkeiten **69**, 100.
—, L. Über die Berechnung von Dampfdrucken fester Körper aus ihren Löslichkeiten **69**, 418.
Freudenberg, Kurt. Über Photoionisation des Cäsiumdampfes durch Absorption von Linien der Hauptserie **67**, 417.
Fridrichson, J. Weitere Untersuchungen über die Resonanzstrahlung des Mangandampfes **68**, 550.
— Über das Resonanzspektrum des Schwefeldampfes **70**, 463.
Frisch, R. und Pringsheim, Peter. Über die Intensitätsverteilung im Hg-Triplett $2\,^3S_1 - 2\,^3P_{0,1,2}$ und die mittlere Leuchtdauer der Triplettkomponenten **67**, 169.
—, S. Über das Spektrum des Na II **70**, 498.
— Zur Hyperfeinstruktur in den Spektren von Ca II, Ba II und Tl I **68**, 758.
Fromherz, Hans. Optische Beziehung zwischen Alkalihalogenidphosphoren und Komplexsalzlösungen von Blei- und Thallohalogeniden **68**, 233.
Fürth, Reinhold. Untersuchungen über Kontaktpotentiale. III. Zur Theorie der Kontaktpotentiale **68**, 735.
Ganesan, A. S. und Thatte, V. N. Der Ramaneffekt einiger Aminoverbindungen **70**, 131.
Ganguli, A. Über die Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes vom Standpunkt der Adsorption **66**, 137.
— Bemerkung zu den Theorien der Adsorption von Frenkel und Hückel **66**, 704.
Geel, W. Ch. van. Zur Wirkung der Gleichrichter **69**, 765.

Gentile, G. s. Bloch, F. **70**, 395.
Ghosh, Krisnapada. Beziehung zwischen Ferromagnetismus und Leitfähigkeit **68**, 566.
—, M. s. Kar, K. C. **66**, 414; **67**, 699.
Gnann, Walter. Über die elektrische Leitfähigkeit von amorphem Quarz **66**, 436.
Goudsmit, S. s. Zeeman, P. **66**, 1.
— und Bacher, R. F. Der Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur **66**, 13.
Graf, L. Beiträge zur Kenntnis der Metalleinkristall-Herstellung **67**, 388.
Grigorow, K. s. Dorfman, J. **70**, 796.
Grundström, B. Die Bandenspektren des Calciumhydrids. I. **69**, 235.
Gudden, B. s. Engelhard, E. **70**, 701.
Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Neue Untersuchung über die elektrolytische Ventilwirkung. I. Die Oxydschicht des Tantals **68**, 145.
— und Keller, F. Beeinflussung des Funkenpotentials des Heliums durch Spuren von Wasserstoff **66**, 219.
— — Die Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen bei geringen Gasdrucken. II. Ag, Al, K, Na, Hg in H_2, N_2, Hg und Edelgasen **68**, 162.
Güttinger, P. und Pauli, W. Zur Hyperfeinstruktur von Li^+. Teil II **67**, 743.
Gundelach, E. Die Dispersion von KBr-Kristallen im Ultraroten **66**, 775.
Gupta, Sisirendu. Über den Einfluß eines inhomogenen elektrischen Feldes auf die Feinstruktur wasserstoffähnlicher Atome **66**, 246.
— Momenten- und Virialgleichung in der Diracschen Wellenmechanik **68**, 573.
— Über den radioaktiven Zerfall nach den relativistischen Wellengleichungen **69**, 686.
Guth, Eugen und Sexl, Theodor. Zur anomalen Streuung von α-Teilchen an leichten Kernen **66**, 577.
Gyulai, Z. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Bleichlorids mit KCl-Zusatz **67**, 812.
Halpern, Otto. Zur Reflexionspolarisation der Elektronenwellen **67**, 320.
— Über einen klassischen Effekt bei der Streuung von Strahlung **67**, 523.
Hanawalt, J. D. Der Einfluß der Temperatur auf die K-Absorption des Eisens **70**, 293.
Hansen, M. s. Ageew, N. **66**, 350.
Hecht, Karl. Über die anomale Dispersion von kristallinem Bleichlorid im Gebiet seiner ersten ultravioletten Eigenfrequenz **66**, 339.
Hedfeld, K. Die Bandenspektren der Erdalkalihalogene **68**, 610.
Heel, A. C. S. van und Visser, G. H. Zur optischen Dissoziation des Rubidiumjodids **70**, 605.
Heine, Ulrich. Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle **68**, 591.
Heisenberg, W. Notiz zur Arbeit des Herrn N. Tunazima: Zum Ferromagnetismus **68**, 720.
— Zur Theorie der Magnetostriktion und der Magnetisierungskurve **69**, 287.
Heitler, W. und Rumer, G. Quantentheorie der chemischen Bindung für mehratomige Moleküle **68**, 12.
Held, E. F. M. van der. Intensität und natürliche Breite von Spektrallinien **70**, 508.
Hellmann, H. Über die Kristallinterferenzen des Spinelektrons **69**, 495; Nachtrag **70**, 695.
Hendricks, Sterling B. Die Kristallstruktur von N_2O_4 **70**, 699.
Herrmann, K. und Krummacher, A. H. Röntgenuntersuchungen an kristallinflüssigen Substanzen. III. Anisol-1,5-Diaminonaphtalin **70**, 758.
Herzfeld, K. F. Über die Separierbarkeit der Differentialgleichung der Wellenmechanik **68**, 325.
— Das Vorzeichen des quadratischen Starkeffekts **69**, 249.
Herzog, G. Streuung von Röntgenstrahlen an Argon **69**, 207.
— Die Streuung von Röntgenstrahlen an Neon und Argon **70**, 583.
— Die Streuung von Röntgenstrahlen an Helium **70**, 590.
Hey, W. und Leipunski, A. Bildung negativer Ionen einiger Stoffe **66**, 669.
Hildebrand, J. H. Gitterenergien vom thermodynamischen Standpunkt aus **67**, 127.

Hilsch, R. und Pohl, R. W. Über die Lichtabsorption in einfachen Ionengittern und den elektrischen Nachweis des latenten Bildes **68**, 721; Berichtigung **69**, 564.

Hippel, A. v. Der Mechanismus des „elektrischen" Durchschlages in festen Isolatoren. I. **67**, 707; II. **68**, 309.

— und Stierstadt, O. Elektrische und mechanische Effekte an Metalldrähten bei thermischer, magnetischer oder akustischer Beeinflussung der Struktur **69**, 52.

Hirsch, R. v. u. Schön, M. Die Axialität der Lichtemission von Kanalstrahlen **70**, 409.

Hochberg, B. Zur Frage nach der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke in Steinsalzkristallen **70**, 635.

— und Joffé, Valentine. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit und der Hochspannungspolarisation an Salpeterkristallen **66**, 172.

Hönl, H. s. Ehrenberg, W. **68**, 289.

Hoffmann, G. Über exakte Intensitätsmessungen der Hessschen Ultrastrahlung **69**, 703.

Holtsmark, J. Der Wirkungsquerschnitt des Kryptons für langsame Elektronen **66**, 49.

Homann, Heinrich. Zur Abbildung im Auge **70**, 348.

Honda, Kotarô. Über die Ursache der hohen Permeabilität von luftgekühltem Permalloy **67**, 808.

Hückel, Erich. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen **70**, 204.

Hummel, J. N. Eine neue Methode der selbsttätigen Koinzidenzzählung **70**, 765.

Hupfeld, H. H. s. Meitner, Lise **67**, 147.

Hylleraas, Egil A. Die Para-Orthoaufspaltung und der Mittelwert der S-Terme von Helium bei hohen Quantenzahlen **66**, 453.

— Über den Ursprung der Koronalinien **69**, 361.

Iliin, B. und Simanow, J. Zur Frage nach der Natur der spezifischen Eigenschaften molekularer Oberflächenfelder. Die Struktur aktiver Kohlen und die Inversion der Effekte der Adsorptions- und Benetzungswärme **66**, 613; II. **70**, 559.

Infeld, L. Eine Bemerkung zu der Arbeit von Herrn G. Wataghin: Über die Unbestimmtheitsrelationen der Quantentheorie **66**, 708.

Issendorff, J. v. Über den „negativen" Anodenfall **67**, 556.

Jaanus, R. s. Dorfman, J. **70**, 796.

Jabłoński, A. Über die Stoßverbreiterung der Spektrallinien und den Energieaustausch bei Zusammenstößen **70**, 723.

— und Pringsheim, Peter. Über die D-Linienemission durch Na-Dampf bei Einstrahlung von gelbem Licht **70**, 593.

Jacobsen, J. C. Über Absorption und Streuung von γ-Strahlen **70**, 145.

Jaeger, Robert. Der Schwächungskoeffizient harter Röntgenstrahlen für Blei in Abhängigkeit von der Wellenlänge zwischen λ = ungefähr 0,12 und 0,02 Å **69**, 565.

Jaffé, George. Über die Lösungen der Schrödingergleichung bei singulären Wechselwirkungspotentialen **66**, 748.

— Welchen Forderungen muß die Schrödingersche ψ-Funktion genügen? **66**, 770.

Jakowlewa, A. Fluoreszenz und Absorption des Phosphordampfes **69**, 548.

Jaumann, Johannes. Zur Frage der Eindeutigkeit heterochromatischer Photometrie **69**, 153.

Jazyna (Jacyno), Witold. Diffusion als Pulsationseffekt **67**, 278.

Jellinek, Hans. Zur Frage der Gasbeladung von Metallen im Hochdruck **66**, 543.

Joffé, A., Rojansky, D., Sinelnikov, K. und Mitarbeiter. Untersuchungen über konzentrierte Raumladungen (Polarisation) im Kalkspat **66**, 143.

—, Valentine s. Hochberg, Boris **66**, 172.

Johann, H. H. Die Erzeugung lichtstarker Röntgenspektren mit Hilfe von Konkavkristallen **69**, 185.

Jordan, P. und Fock, V. Neue Unbestimmtheitseigenschaften des elektromagnetischen Feldes **66**, 206.

Kaczyńska, Marja. Über die selektive Anregung der OH-Bande bei Luftnachleuchten **67**, 601.

Kahanowicz, Marya u. Orecchioni, P. Über das Absorptionsspektrum der wässerigen Lösungen der gefärbten Ionen Cu, Cr, Co **68**, 126.

Kalaschnikoff, S. Über den Aufladungsprozeß an der Oberfläche der Dielektrika bei ihrer Bombardierung mit langsamen Elektronen und positiven Teilchen **69**, 380.

Kapitza, P. Erwiderung auf einige Bemerkungen von O. Stierstadt über einen prinzipiellen Fehler bei meinen Messungen über die Widerstandsänderung in starken Magnetfeldern **69**, 421.

Kar, K. C. und Ghosh, M. Über eine experimentelle Untersuchung der Kontaktdauer eines harten Hammers mit einer Klaviersaite. I. **66**, 414.

— — Über eine Erweiterung der Wellenstatistik **67**, 699.

Katalinić, Marin. Zur Frage der durch Wechselspannung erzeugten Kapillarwellen an dielektrischen Flüssigkeiten und ihrer Anwendbarkeit zur Frequenzmessung **67**, 533.

Katz, J. R. und Selman, J. Einfluß von Form und Polarität der Moleküle auf das Röntgenspektrum von Flüssigkeiten. 3. Teil. Über das Auftreten von zwei intensiven „amorphen Ringen" bei Substanzen, deren Moleküle wahrscheinlich scheibchenförmig sind **66**, 834.

Keller, F. s. Güntherschulze, A. **66**, 219; **68**, 162.

Kessel, Hermann. Über das Wiedervereinigungsleuchten in der Quecksilberbogenentladung **70**, 614.

Keyston, J. E. s. Schüler, H. **67**, 433; **68**, 174; **70**, 1.

Kikuchi, Seishi. Über die Fortpflanzung von Lichtwellen in der Heisenberg-Paulischen Formulierung der Quantenelektrodynamik **66**, 558.

— Zur Theorie des Comptoneffektes **68**, 803.

Klaphecke, J. Über das photoelektrische Verhalten von Salzen, insbesondere über die Wirkung des langwelligen Lichtes auf mit kurzwelligem Licht bestrahlte Salze **67**, 478.

Kleeman, R. D. Nach Quantenbedingungen mögliche Energieumwandlungen **68**, 286.

Kluge, Werner. Über die photoelektrische Sensibilisierung von Kalium mittels Schwefel, Selen und Tellur **67**, 497.

Kobeko, P. und Kurtschatov, J. Dielektrische Eigenschaften der Seignettesalzkristalle **66**, 192.

Koenigsberger, J. Bemerkung über Messungen der Umladung von Wasserstoffkanalstrahlen **69**, 424.

Kösters, Heinrich. Messungen von Voltaspannungen zwischen reinen Metallen **66**, 807.

Krämer, G. s. Sauerwald, F. **67**, 179.

Kroll, Wolfgang. Beiträge zur Quantenmechanik der Dispersion und Magnetorotation in Diracs Theorie des Elektrons **66**, 69.

Kronig, R. de L. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren **70**, 317.

Kruithof, A. A. s. Dekkers, W. A. M. **66**, 491.

Krummacher, A. H. s. Herrmann, K. **70**, 758.

Küstner, Hans. Die Erzeugung intensiver monochromatischer Röntgenstrahlen mit Hilfe technischer Röhren ohne Spektralapparat **70**, 324.

— Einige Anwendungen des Filterdifferenzverfahrens zur Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlen **70**, 468.

Kulp, M. Analyse und Deutung der ultravioletten Salzsäurebanden **67**, 7.

Kurtschatov, J. s. Kobeko, P. **66**, 192.

Lagunoff, B. Notiz über die Gleichungen des allgemeinen Materiefeldes **69**, 699.

Lanczos, Cornel. Zur Intensitätsschwächung der Spektrallinien in hohen elektrischen Feldern **68**, 204.

Landau, L. und Peierls, R. Erweiterung des Unbestimmtheitsprinzips für die relativistische Quantentheorie **69**, 56.

Lange, Fritz s. Brasch, Arno **70**, 10.

Larché, Kurt. Die Leuchtausbeute in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der Elektronen und die relativen Intensitäten von Cadmium- und Zinklinien bei Anregung durch Elektronenstoß **67**, 440.

Laß, J. Über die Richtungsabhängigkeit des elektrischen Durchschlages bei Kristallen **69**, 313.

Lederer, Marianne. Untersuchungen über Kontaktpotentiale. II. Ein Versuch zur Bestimmung der Potentialdifferenzen zwischen Salzen und ihren gesättigten Lösungen **66**, 632.

Leeuwen, H. J. van. Über die theoretischen Werte der Grundschwingungsquanten einiger gasförmigen Alkalijodide **66**, 241.

Leipunski, A. s. Hey, W. **66**, 669.

Leiss, Carl. Über einen neuen Vakuum-Doppelmonochromator für das Gebiet von ungefähr 0,160 bzw. 0,130 μ bis ins Ultrarot **68**, 559.

— Über Quarz-Doppelmonochromatoren **69**, 678.

Lely, U. Ph. Ein einfacher Versuch zur Demonstration und Untersuchung des Peltiereffektes **70**, 562.

Lewis, Lester C. Die Bestimmung des Gleichgewichts zwischen den Atomen und den Molekülen eines Alkalidampfes mit einer Molekularstrahlmethode **69**, 786.

Lindemann, H. s. Ornstein, L. S. **67**, 1.

Lindh, Axel E. Untersuchungen über die negative Stickstoffbande 3914 Å mit Elektronenstoß **67**, 67.

Lissütin, A. Bemerkungen zu meiner Arbeit „Die Schwingungen der Quarzlamelle" **69**, 850.

Littwin, W. s. Brüche, E. **67**, 333, 362.

Lochte-Holtgreven, W. Rotationstemperaturen von Bandenspektren in Entladungsrohren. II. **67**, 590.

— und Vleugel, E. S. van der. Über ein Bandenspektrum des Borhydrides **70**, 188.

Louwerse, P. C. s. Burgers, W. G. **67**, 605.

Ludloff, H. Zur Frage der Nullpunktsentropie des festen Körpers vom Standpunkt der Quantenstatistik. I. Diskussion des experimentellen Materials über die Nullpunktsentropie **68**, 433.

Ludloff, H. Dasselbe. II. Die Formeln für die Entropie des festen Körpers in der Fermistatistik **68**, 446.

— Dasselbe. III. Zur prinzipiellen Frage der Mehrfachheit des untersten Energiezustandes **68**, 460.

Lundegårdh, H. Neue Beiträge zur Methodik der quantitativen chemischen Spektralanalyse **66**, 109.

Madelung, E. Über eine Methode zur schnellen numerischen Lösung von Differentialgleichungen zweiter Ordnung **67**, 516.

Mahanti, P. C. Die Bandenspektren von Zinnoxyd. Teil I. Die Schwingungsanalyse der Blau-Violett-Banden **68**, 114.

Maitra, Himansu Sobhan s. Datta, Suchamay **70**, 548.

Mannkopff, R. und Peters, Cl. Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen **70**, 444.

Manteuffel, Irena. Die Entwicklung des Asterismus in Steinsalzkristallen **70**, 109.

Masaki, Osamu. Der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Absorption in angeregtem Quecksilberdampf mit Neonzusatz **66**, 229.

Mathes, Elisabeth von. Zeemaneffekt an Silicium und den Bandenspektren der Erdalkalifluoride **68**, 493.

Mathisson, Myron. Die Beharrungsgesetze in der allgemeinen Relativitätstheorie **67**, 270.

— Die Mechanik des Materieteilchens in der allgemeinen Relativitätstheorie **67**, 826.

— Bewegungsproblem der Feldphysik und Elektronenkonstanten **69**, 389.

Mathur, R. N. s. Bhatnagar, S. S. **69**, 373.

Matossi, Frank u. Aderhold, Hubert. Der Ramaneffekt einiger Schwefelverbindungen **68**, 683.

Matthäi, Rudolf. Einfluß der Wärmevergangenheit auf die ultramikroskopische Solbildung in Salzkristallen **68**, 85.

Mayer, Herbert. Über eine neue Methode zur Messung kleinster Dampfdrucke. Die Dampfdrucke von Quecksilber und Kalium. III. Mitteilung **67**, 240.
— Die Dampfdrucke des Ramsayfettes **67**, 264.
Mazumder, K. C. Atomdimensionen und die Quantentheorien **66**, 119.
Mecke, R. s. Childs, W. H. J. **68**, 344.
— und Childs, W. H. J. Das Atomgewicht des Sauerstoffs (Mischungsverhältnis der drei Sauerstoffisotopen) **68**, 362.
Meidinger, Walter. Messungen im Bogenspektrum des Rheniums **68**, 331.
Meissner, W., Polanyi, M. und Schmid, E. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XII. Plastizität von Metallkristallen bei tiefsten Temperaturen **66**, 477.
Meitner, Lise und Hupfeld, H. H. Über das Absorptionsgesetz für kurzwellige γ-Strahlung **67**, 147.
Millner, T. s. Brody, E. **68**, 395.
Mischke, Walter. Die ultraroten Spektren von H_2O, H_2S, H_2Se **67**, 106.
Møller, Chr. Über die höheren Näherungen der Bornschen Stoßmethode **66**, 513.
— Über den Stoß zweier Teilchen unter Berücksichtigung der Retardation der Kräfte **70**, 786.
Mönch, G. Prüfung zweier Verfahren zur Bestimmung von Kontaktspannungen an Halbleitern **68**, 244.
Morse, P. M. s. Allis, W. P. **70**, 567.
— s. Stueckelberg, E. C. G. **69**, 666.
Mrozowski, S. Bemerkungen über die Lebensdauer angeregter Atome und die Hyperfeinstruktur des Quecksilberbogenspektrums **68**, 278.
Müller, K. H. Heinz. Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Glasstäben **69**, 431.
Münster, Cl. s. Szivessy, G. **70**, 750.
Mukherjee, H. und Mukherjee, S. S. Eine neue Form eines Wechselstromgalvanometers **67**, 702.
—, S. S. s. Mukherjee, H. **67**, 702.
Mukherji, B. C. Schwingungsanalyse der Antimonoxydbanden **70**, 552.
Murakawa, Kiyoschi. Funkenspektrum des Chlors (Cl II) **69**, 507.
Neuburger, M. C. Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Cuprooxyd Cu_2O **67**, 845.
Neufeldt, H. Struktur von Absorptionskanten leichter Elemente gemessen mit dem Elektronenzählrohr **68**, 659.
Neumann, E.-A. Bemerkung zu meiner Arbeit: „Über die Absorption der Resonanzlinie im Quecksilberdampf bei Zumischung von Fremdgasen" **69**, 701.
Nevgi, M. B. s. Bhatnagar, S. S. **69**, 373.
Ney, Marja Janina. Über den Einfluß der Temperatur auf das Ramanspektrum des Quarzes **68**, 554.
Nordstrom, C. H. s. Bartels, Hans **68**, 42.
Nottingham, W. B. Intensitätsmessungen im Kupferbogen. (Erwiderung zur gleichnamigen Bemerkung der Herren L. S. Ornstein und D. Vermeulen) **68**, 824.
Orecchioni, P. s. Kahanowicz, Marya **68**, 126.
Ornstein, L. S. und Lindemann, H. Die Intensitäten der Balmerlinien. II. **67**, 1.
— und Rekveld, J. Übergangswahrscheinlichkeit im Ramaneffekt **68**, 257.
— und Vermeulen, D. Bemerkung zu unserer Arbeit Intensitätsmessung im Kupferbogen **66**, 490.
— — Intensitätsmessungen im Kupferbogen. (Erwiderung zur gleichnamigen Bemerkung des Herrn W. B. Nottingham) **70**, 564.
Pauli, W. s. Güttinger, P. **67**, 743.
Peierls, R. s. Landau, L. **69**, 56.
Penning, F. M. Über den Einfluß des Entgasungszustandes der Anode bei der anomalen Glimmentladung **70**, 782.
Peters, Cl. s. Mannkopff, R. **70**, 444.
Placzek, G. Intensität und Polarisation der Ramanschen Streustrahlung mehratomiger Moleküle **70**, 84.
— und Wijk, W. R. van. Polarisationsmessungen am Ramaneffekt von Flüssigkeiten **67**, 582.
— — Über das kontinuierliche Ramanspektrum und sein Verhalten beim kritischen Punkt **70**, 287.
Pohl, R. W. s. Hilsch, R. **68**, 721; **69**, 564.

Pokrowski, G. I. Zur Diracschen Theorie von Protonen und Elektronen **66**, 129.
Polanyi, M. s. Meissner, W. **66**, 477.
Polednik, Friedrich. Untersuchungen über Kontaktpotentiale. I. Versuch einer Messung der Kontaktpotentiale zwischen Metallen und Isolatoren **66**, 619.
Pose, H. Über die diskreten Reichweitengruppen der H-Teilchen aus Aluminium. II. Abhängigkeit von Ausbeute und Energie der H-Teilchen vom Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl **67**, 194.
Prásnik, Leopold. Beitrag zum Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten (Wolfram-) Drähte **69**, 832.
Press, A. Thermodynamische Studien **69**, 483.
Pringsheim, Peter s. Frisch, R. **67**, 169.
— s. Jabłoński, A. **70**, 593.
Prins, J. A. Beiträge zur Plangitterspektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen **69**, 618.
Przibram, Karl. Über die Rekristallisation des Steinsalzes **67**, 89.
— Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. III. **68**, 403.
Pupp, W. Temperatur und Wärmeerzeugung in der positiven Säule der elektrischen Entladung im Argon **67**, 297.
Quittner, Franz. Leitfähigkeitsmessungen an verformten und getemperten Steinsalzkristallen **68**, 796.
Ramien, Hans. Energieverlust langsamer Elektronen in Wasserstoff **70**, 353.
Raschevsky, N. v. Über die thermodynamische Untersuchung von unterkühlten Phasen **67**, 531.
Rasetti, F. Über das Ramanspektrum des Stickoxyds **66**, 646.
Ray, B. B. Teilabsorption von Röntgenstrahlen **66**, 261.
Reichardt, H. Die Absorptionsintensität für die Linie 2537 Å des gelösten Quecksilberdampfes **70**, 516.
— und Bonhoeffer, K. F. Über das Absorptionsspektrum von gelöstem Quecksilber **67**, 780.
Reiss, M. s. Ehrenhaft, F. **67**, 519.
Reitz, Arno W. Die Evesche Konstante **69**, 259.
Rekveld, J. Über die Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung **68**, 543.
— s. Ornstein, L. S. **68**, 257.
Remak, Brigitte. Zwei Beispiele zur Heisenbergschen Unsicherheitsrelation bei gebundenen Teilchen **69**, 332.
Rexer, Ernst. Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen. I. Makroskopische Diffusionsbefunde **70**, 159.
Ritschl, Rudolf. Über ein Verfahren zur halbdurchlässigen Versilberung von Interferometerspiegeln durch Verdampfen im Hochvakuum **69**, 578.
Röhl, H. Änderung des Elastizitätsmoduls von AuCu-Legierungen bei Überstrukturbildung **69**, 309.
Rojansky, D. s. Joffé, A. **66**, 143.
Rosenfeld, L. Zur Kritik der Diracschen Strahlungstheorie **70**, 454.
Rosental, Stefan. Die Dielektrizitätskonstante unterkühlten Schwefels und einiger Schwefellösungen **66**, 652.
Rossi, Bruno. Über den Ursprung der durchdringenden Korpuskularstrahlung der Atmosphäre **68**, 64.
Ruark, Arthur Edward. Über die Unbestimmtheitsrelationen der Quantentheorie **68**, 274.
Rumer, G. Über die Nullpunktsenergie des Hohlraums **69**, 664.
— s. Born, Max **69**, 141.
— s. Heitler, W. **68**, 12.
Rupp, E. s. Bühl, A. **67**, 572.
Sachs, G. s. Ageew, N. **66**, 350.
— und Weerts, J. Atomordnung und Eigenschaften (Untersuchungen an der Legierung $AuCu_3$) **67**, 507.
Sachse, Herbert. Zur Frage der Beziehung zwischen Ferromagnetismus und Leitfähigkeit **70**, 539.
Saha, M. und Banerji, A. C. Über die Verteilung der Intensität unter die Feinstrukturkomponenten der Serienlinien des Wasserstoffs und des ionisierten Heliums nach der Diracschen Elektronentheorie **68**, 704.
Sambursky, S. Über die Intensitätsverhältnisse der durch innere elektrische Felder erzwungenen Mehrfachübergänge **68**, 774.

Samuel, R. Absorptionsspektren komplexer Salze der Metalle Fe, Co, Ni, Pd, Pt. (Beiträge zur Theorie der koordinativen Bindung. I.) **70**, 43.
Sandström, Arne. Über die Entstehung der *L*-Absorptionskanten der schwereren Elemente **66**, 784.
Sauerwald, F., Schmidt, B. und Krämer, G. Über den Sprödigkeitsbereich von Eisen bei tiefen Temperaturen **67**, 179.
Sauter, Fritz. Über das Verhalten eines Elektrons im homogenen elektrischen Feld nach der relativistischen Theorie Diracs **69**, 742.
Schaefer, Clemens. Achromatische Interferenzstreifen und Gruppengeschwindigkeit **68**, 764.
— Zur Kristallstruktur der Nitrate **68**, 766.
Schapitz, Eberhard. Versuche zur Analyse der Einschnürung an Zerreißstäben **70**, 641.
Schiebold, E. und Siebel, G. Studien an Magnesium und Magnesiumlegierungen **69**, 458.
Schmid, E. s. Meissner, W. **66**, 477.
—, R. s. Brody, E. **68**, 395.
Schmidt, B. s. Sauerwald, F. **67**, 179.
—, Harry. Biegung der frei aufliegenden Rechteckplatte mit statischer, rechteckig berandeter Lastverteilung **68**, 423.
Schmidt-Ott, H. D. Über kontinuierliche Absorptionsspektra der gasförmigen Alkalihalogenide im Ultraviolett **69**, 724.
— s. Cario, G. **69**, 719.
Schön, M. s. Hirsch, R. v. **70**, 409.
Schrödinger, E. Bemerkung zu der Arbeit des Herrn V. Fock: „Die inneren Freiheitsgrade des Elektrons" **70**, 808.
Schröter, H. Über die Brechungsindizes einiger Schwermetallhalogenide im Sichtbaren und die Berechnung von Interpolationsformeln für den Dispersionsverlauf **67**, 24.
Schubin, S. s. Tamm, Ig. **68**, 97.
Schuch, H. s. Schulz, H. **66**, 389.
Schüler, Hermann. Zur Frage nach den Kernmomenten von Li_6 und Li_7 **66**, 431.
Schüler, H. und Keyston, J. E. Über Intensitätsmessungen in einigen Cd I-Hyperfeinstrukturen im Hinblick auf Kernmoment und Isotopenverhältnis **67**, 433.
— — Über Beziehungen zwischen Mengenverhältnissen der Isotopen und zwischen Kernmomenten bei einigen Elementen **68**, 174.
— — Über einen Isotopenverschiebungseffekt der Hyperfeinstrukturterme von Thallium **70**, 1.
Schulz, H. und Schuch, H. Nebenbilder bei Linsen **66**, 389.
Schulze, A. K. Gerhard. Über die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls einiger Glassorten **69**, 456.
Šebesta, W. Neue Methode der radioaktiven Untersuchung pulverisierter Substanzen **66**, 598.
Segrè, E. Über den Zeemaneffekt von Quadrupollinien **66**, 827.
Selman, J. s. Katz, J. R. **66**, 834.
Sen, N. R. Gleichungen der Elektronentheorie und die Diracsche Wellenmechanik **66**, 122.
— Das Keplerproblem der fünfdimensionalen Wellenmechanik und der Einfluß der Gravitation auf die Balmerformel **66**, 686.
— Die relativistisch-wellenmechanische Bewegung des materiellen Teilchens im homogenen Gravitationsfeld **66**, 693.
— Gleichungen der Elektronentheorie und die Diracsche Wellengleichung **68**, 267.
Sexl, Theodor. Bemerkungen zur Theorie der anomalen Streuung von α-Teilchen durch leichte Kerne **67**, 766.
— s. Guth, Eugen **66**, 577.
Siebel, G. s. Schiebold, E. **69**, 458.
Siebertz, Karl. Über die Struktur der Anregungsfunktion von Quecksilberlinien **68**, 505.
Siegbahn, Manne. Auswahlregeln in den Absorptionsspektren der Röntgenstrahlung **67**, 567.
Siemens, Georg. Über die Vorgänge im elektromagnetischen Felde; dargestellt durch die Kraftlinien **66**, 396.
— und Demberg, Walter. Über Detektoren **67**, 375.

Simanow, J. s. Iliin, B. **66**, 613; **70**, 559.
Sinelnikov, K. s. Joffé, A. **66**, 143.
Sizoo, G. J. s. Stahel, E. **66**, 741.
Sjögren, Karl. Über den Starkeffekt einiger Heliumlinien im sichtbaren Teile des Spektrums **66**, 377.
Skobelzyn, D. Berichtigung zu der Arbeit: Die Richtungsverteilung der von gestreuten γ-Strahlen erzeugten Rückstoßstrahlen **67**, 146.
Smith, D. P. Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen **69**, 253.
Söderman, Martin. Über die Empfindlichkeit photographischer Platten im Gebiete ultraweicher Röntgenstrahlen bis Ultraviolett **67**, 790.
Söderqvist, Jonas u. Edlén, Bengt. Wellenlängennormalen im extrem ultravioletten Aluminiumspektrum **69**, 356.
Stahel, E. Über die Zahl und die innere Absorption der Gammastrahlen des RaD **68**, 1.
— und Sizoo, G. J. Über die Zahl der vom RaD ausgesandten γ-Strahlquanten **66**, 741.
Starodubrowsky, P. Zur Frage nach der Austauschenergie **70**, 812.
Stenman, John s. Edlén, Bengt **66**, 328.
Stierstadt, O. Die elektrische Widerstandsänderung von reinstem Elektrolyteisen in transversalen Magnetfeldern **67**, 725.
— s. Hippel, A. v. **69**, 52.
Strutt, M. J. O. Die Permeabilität von Eisen, Nickel und Kobalt zwischen 10^6 und 10^7 Hertz **68**, 632.
— Beugung einer ebenen Welle an einem Spalt von endlicher Breite **69**, 597.
Stueckelberg, E. C. G. und Morse, Philip M. Die spezifische Wärme von quasi-freien Elektronen **69**, 666.
Suzuki, Seitarô. Verschiedene Statistiken und ihre Formeln **70**, 140.
Szivessy, G. und Münster, Cl. Über eine Methode zur Messung schwach elliptisch polarisierten Lichtes im Ultravioletten **70**, 750.
Takéuchi, Tokio. Über die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit **69**, 857.
Tamm, Ig. u. Schubin, S. Zur Theorie des Photoeffektes an Metallen **68**, 97.
Tanaka, Tokuji. Über das magnetische und das elektrische Moment des Diracschen Elektrons **69**, 810.
Tartakowsky, P. Über die Polarisation bei der lichtelektrischen Leitfähigkeit von röntgenisiertem Steinsalz **66**, 830.
Teichmann, Horst. Ein einfacher Versuch zur Demonstration der Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffekts **67**, 192.
— s. Fleischer, R. **67**, 184.
Teller, E. Der Diamagnetismus von freien Elektronen **67**, 311.
Thatte, V. N. s. Ganesan, A. S. **70**, 131.
Trumpy, B. Berichtigung zu meiner Arbeit: „Die Anzahl der Dispersionselektronen im Natrium- und Kaliumdampf" **66**, 720.
— Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. III. Die Grundfrequenzen der Moleküle vom Typus XY_4. Gemischte Halogenide **66**, 790.
— Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. IV. **68**, 675.
Tunazima, Nagatosi. Zum Ferromagnetismus **67**, 817.
Turner, L. A. Beitrag zur Bestimmung von Dissoziationsarbeiten aus Prädissoziationsspektren **68**, 178.
Vegard, L. Die Struktur von festem N_2O_4 bei der Temperatur von flüssiger Luft **68**, 184.
Veldkamp, J. s. Coster, D. **70**, 306.
Vermeulen, D. s. Ornstein, L. S. **66**, 490; **70**, 564.
Visser, G. H. s. Heel, A. C. S. van **70**, 605.
Vleugel, E. S. van der s. Lochte-Holtgreven, W. **70**, 188.
Vrkljan, V. S. Zur Theorie der gedämpften Schwingungen **67**, 289.
Warmoltz, N. s. Druyvesteyn, M. J. **68**, 378.
Wasser, E. s. Ehrenhaft, F. **67**, 519.
Wataghin, Gleb. Über eine Genauigkeitsgrenze der Ortsmessungen **66**, 650.
Wawilow, S. J. s. Frank, J. M. **69**, 100.
Weber, R. Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und der Dämpfung von festen Isolatoren **70**, 706.
— Dielektrizitätskonstanten wässeriger Lösungen **70**, 711.

Weerts, J. s. Sachs, G. 67, 507.
Weiler, J. Die Intensitätsverteilung in den Rayleighlinien organischer Flüssigkeiten 68, 782.
— Das Streuspektrum einiger einfacher offener und ringförmiger Kohlenwasserstoffe 69, 586.
Weingeroff, M. Bestimmung der natürlichen Breite der *D*-Linien von Natrium mittels einer Kompensationsmethode 67, 679.
— Über das Reflexionsvermögen von Wasser und Eis im Ultrarot 70, 104.
Weizel, W. s. Finkelnburg, W. 68, 577.
Weizsäcker, K. F. v. Ortsbestimmung eines Elektrons durch ein Mikroskop 70, 114.
Werner, Johannes. Beiträge zur Kenntnis der Photoelektrizität 67, 207.
Wessel, W. Invariante Formulierung der Diracschen Dispersionstheorie 67, 54.
Wijk, W. R. van s. Placzek, G. 67, 582; 70, 287.
Wiśniewski, Felix Joachim v. Über die Diracsche Gleichung 66, 697.
Wolf, A. Über die Magnetonenzahlen ferromagnetischer Stoffe 70, 519.
Wulff, John. Zur Prüfung der Hyperfeinstrukturtheorie 69, 70.
— s. Back, E. 66, 31.
Zahradníček, Josef. Der longitudinale thermomagnetische Potentialeffekt 66, 425.
Zaycoff, Raschco. Über die Einsteinsche Theorie des Fernparallelismus 66, 572.
— Über die Einsteinsche Theorie des Fernparallelismus. Zweite und letzte Mitteilung 67, 135.
— Bemerkungen und Zusätze zu meiner Arbeit: „Über die Einsteinsche Theorie des Fernparallelismus“ 69, 428.
Zeeman, P., Back, E. u. Goudsmit, S. Zur Hyperfeinstruktur des Wismuts 66, 1.
Zirkler, Johannes. Über die Berechnung der Dissoziationswärmen aus der elektrolytischen Leitfähigkeit 69, 515.